VISIT…

LANZAROTE Caliente.COM

АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

КЛАССИКИ НАУКИ



PETER JOSEF WILLIAM DEBYE

COLLECTED PAPERS

ПЕТЕР ДЕБАЙ

ИЗБРАННЫЕ ТРУДЫ

СТАТЬИ
1909–1965



ЛЕНИНГРАД
ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
1987

СЕРИЯ «КЛАССИКИ НАУКИ»

Основана академиком *С. И. ВАВИЛОВЫМ*

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

А. А. Баев (председатель), *И. Е. Дзялошинский*, *А. Ю. Ишлинский*, *С. П. Капица*, *И. Л. Кнунянц*, *А. Н. Колмогоров*, *С. Р. Микулинский*, *Д. В. Ознобишин* (ученый секретарь), *Л. С. Полак*, *Я. А. Смородинский*, *А. С. Спирин*, *И. Т. Фролов* (заместитель председателя), *А. Н. Шамин*, *А. Л. Яншин*

УДК 53 (081)

Дебай П. Избранные труды. — Л.: Наука, 1987. — 559 с.

В книге собраны переводы основных работ П. Дебая, одного из крупнейших физиков нашего времени, лауреата Нобелевской премии, относящихся к различным областям физики и смежных наук. В нее включены работы по теории теплоемкости кристаллов, дифракции рентгеновских лучей в кристаллических порошках, по изучению экранирования электрического заряда в растворах электролитов, по теории рассеяния света, а также статья, в которой получены асимптотические формулы для цилиндрических функций с большим значением аргумента и любым индексом. Большинство публикуемых работ полностью сохранило свою актуальность и в наши дни.

Книга рассчитана на научных работников — физиков, математиков и химиков, а также лиц, интересующихся историей науки.

Библиогр. 569 назв. Ил. 102. Табл. 72.

Под редакцией

чл.-кор. АН СССР **И. Е. Дзялошинского**

Составитель и переводчик

д-р физ.-мат. наук **В. Л. Гуревич**

Д $\frac{1704010000\text{-}619}{042\,(02)\text{-}87}$ 136-87—II

© Издательство «Наука», 1987 г.

ОТ СОСТАВИТЕЛЯ

Настоящее издание представляет собой собрание избранных трудов Петера Дебая — одного из крупнейших ученых современности. В него вошли основные статьи по рассеянию рентгеновских лучей, теории электролитов, рассеянию света, диэлектрическим потерям, физике полимеров, физике низких температур, математической физике и другим вопросам. Большинство работ сохранило свое научное значение до сего времени и вошло в золотой фонд современной науки. Они представляют также несомненный интерес с точки зрения истории науки.

Статьи тематически объединены в пять разделов: I. Рассеяние рентгеновских лучей; II. Дипольные моменты и их взаимодействие; III. Теория электролитов; IV. Рассеяние света; V. Разное. Такое членение более или менее соответствует принятому в прижизненном издании статей Дебая в 1954 г. Однако в настоящее издание включены и некоторые важные работы Дебая, выполненные им в последние годы жизни и не вошедшие в упомянутое издание. В пределах каждого раздела статьи следуют в хронологическом порядке, т. е. в порядке их появления в печати.

При переводе статей по возможности сохранены все особенности оригинала, как стилистические, так и чисто формальные. Так, в подавляющем большинстве случаев оставлена без изменения терминология, использованная П. Дебаем, даже тогда, когда она является заведомо устаревшей (например, «число Лошмидта», которое в настоящее время принято называть числом Авогадро, и др.). Во всех случаях, кроме нескольких, специально оговоренных в комментариях, сохранена нумерация формул оригинала. Сохранены также буквенные обозначения физических величин, использованные П. Дебаем (включая, в частности, и обозначения векторов готическими буквами в ряде публикаций Дебая на немецком языке). Исключение сделано только для некоторых математических символов, которые заменены обозначениями, принятыми в отечественной литературе. Это обозначения гиперболических функций, натурального и десятичного логарифмов, вещественной и мнимой части комплексного выражения и т. п. Приведены в соответствие с отечественной литературой также символы химических элементов. Немногочисленные мелкие неточности, описки и опечатки исправлены без специальных оговорок.

Авторские примечания нумеруются арабскими цифрами, нумерация примечаний сплошная в пределах каждой статьи. Литературные ссылки даются цифрами в квадратных скобках. Список цитированной литературы приводится в конце каждой статьи. В тех случаях, когда ссылка дается на одну из работ Дебая, помещенных в настоящем издании, в списке

литературы указывается номер соответствующей статьи и номер раздела, в котором она помещена.

Издание снабжено комментариями. В комментариях даются краткие характеристики каждого из пяти разделов, составляющих данное собрание трудов П. Дебая. Комментарии к отдельным статьям содержат название работы на языке оригинала с подробной ссылкой на источник, в котором она опубликована, и указанием всех соавторов, разъяснения непонятных мест как чисто научного, так и научно-исторического характера и исправления существенных неточностей и ошибок, число которых, к счастью, весьма мало́. Кроме того, поскольку многие работы начального и среднего периодов не имеют кратких аннотаций, в комментариях к этим статьям кратко излагается содержание работы. Наконец, в тех случаях, где это представляется целесообразным, дается характеристика научно-исторического фона, на котором создавалась работа. Ссылки на комментарии обозначаются буквами.

В приложение к настоящему изданию включены также биография Дебая с обзором его научной деятельности и библиография печатных трудов П. Дебая. Названия работ в библиографии приводятся на языке оригинала, в скобках указаны имена соавторов, если таковые имеются. В тех случаях, когда работы переводились на русский язык, даются также ссылки на русские переводы публикаций Дебая, главным образом на статьи настоящего собрания.

В заключение приводятся литература о П. Дебае и именной указатель.

I. РАССЕЯНИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

Статья 1

ИНТЕРФЕРЕНЦИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ И ТЕПЛОВОЕ ДВИЖЕНИЕ

Поступила в редакцию
10 октября 1913 г.

В ряде заметок [1] я пытался представить свидетельства того, что тепловое движение атомов кристалла оказывает значительное влияние на интерференцию рентгеновских лучей, обнаруженную Фридрихом, Книппингом и Лауэ и рассмотренную теоретически Лауэ [2]. В этом расчете,[a] как и в теории удельной теплоемкости, развитой Эйнштейном, все атомы считались независимыми друг от друга и каждый фигурировал в расчете как простейший осциллятор. Еще одно ограничительное предположение заключалось в том, что температура считалась столь высокой, что отклонения от закона равнораспределения энергии были пренебрежимо малы. Суммарное воздействие на падающее излучение со стороны атомной структуры, которая в отличие от предположения Лауэ уже не считалась жесткой, не вызывало размытия интерференционных максимумов, но оказывало влияние на интенсивность. Нашло объяснение также то обстоятельство, что заметная интенсивность присутствовала лишь в тех направлениях, которые мало отклонялись от направления падающего луча. В то же время нашел объяснение и тот факт, что так называемое отражение рентгеновских лучей наблюдается при обычных обстоятельствах только при не слишком крутом их падении. Далее расчет показывает, что вследствие теплового движения интерференционная картина должна всегда сопровождаться рассеянным излучением, которое наиболее интенсивно там, где интенсивность интерференции наименьшая. Кроме того, формулы показывают, как малая амплитуда теплового движения атомов в алмазе, обусловленная его малой сжимаемостью, обусловливает в свою очередь особые свойства, которые проявляет это вещество и в данном случае.

Вследствие вышеупомянутых ограничений эту теорию можно рассматривать только как первый шаг в направлении полного теоретического описания. До настоящего времени наблюдалось только аномальное поведение алмаза. Однако на опыте до сих пор даже не занимались вопросом, в какой мере изменение температуры влияет на интерференционные явления. При таких обстоятельствах могло бы показаться преждевременным стремиться получить что-то большее, чем результаты приближенных расчетов. Тем не менее мы предприняли такое рассмотрение ниже, имея

в виду, что на опыте легче проверить правильность наших воззрений, если теория будет в достаточной мере завершена.[1]

Мы развили теорию в двух направлениях, о которых говорилось выше.

Во-первых, мы отказались от предположения о взаимной независимости атомов. В данной статье их движение считается суперпозицией упругих волн с волновыми числами, пробегающими все значения, соответствующие упругому спектру тела. В теории удельной теплоемкости такой метод оправдал себя.

Во-вторых, нам представился случай определенным образом использовать квантовую гипотезу. Мы не принимали решения в пользу гипотезы об энергии нулевых колебаний или же против нее. В настоящее время единственная оправданная точка зрения заключается в том, чтобы всесторонне проверить следствия из обеих гипотез. Впрочем, ряд новых работ Эйнштейна, Штерна, Камерлинг-Оннеса, Кеезома, Оостергюйса представляют веские доводы в пользу гипотезы об энергии нулевых колебаний. В еще большей мере это относится к нашему случаю, поскольку оказалось, что вопрос этот можно разрешить путем наблюдения интерференции рентгеновских лучей, что, видимо, не очень трудно. На самом деле с самого начала ясно, что, если основные понятия предлагаемой теории правильны, определяющую роль в ней играет сам средний квадрат амплитуды атомного смещения, а не его производная по температуре (как в случае удельной теплоемкости). Имея в виду необходимость такого вывода, который предстоит сделать на основании данных опыта, мы развили теорию настолько, что она дала количественную формулу, и дополнили ее количественным и графическим анализом. Последний, однако, удалось провести только путем преобразования общей формулы к более удобному виду. Для этого пришлось использовать приближенную форму упругого спектра. Однако применение такого приближенного метода уже оказалось плодотворным ранее, при расчете удельных теплоемкостей, и можно надеяться, что оно не приведет к существенным ошибкам в данном случае, по крайней мере если ограничиться рассмотрением одноатомных тел или же тел, которые можно рассматривать как одноатомные (как, например, сильвин).

Резюме в конце статьи сопоставляет различные законы, вытекающие из нашего рассмотрения.

§ 1. Математическая формулировка основной задачи

Пусть первичная волна является плоской, монохроматической и имеет частоту колебаний ω (рад/с). Будем задавать ее в прямоугольной системе координат x, y, z и считать, что направление ее распространения характеризуется направляющими косинусами α_0, β_0, γ_0. Введем сокращенное обозначение:

$$\varkappa = 2\pi/\lambda = 2\pi c/\omega,$$

[1] См. примечание на с. 19.

где λ — длина волны, а c — скорость света. Тогда амплитуда волны пропорциональна

$$e^{-i\varkappa(\alpha_0 x+\beta_0 y+\gamma_0 z)}.$$

Здесь x, y, z — координаты атома, а данная функция определяет фазу вторичного излучения, исходящего от этого атома.

Для произвольного атома положим

$$x = x_0 + u,\ y = y_0 + v,\ z = z_0 + w,$$

где x_0, y_0, z_0 — координаты данного атома в отсутствие теплового движения и в отсутствие нулевой энергии, т. е. координаты при абсолютном нуле температур; u, v, w — компоненты смещения, зависящие от времени нерегулярным образом.

Будем вести наблюдение тела с большого расстояния и обозначим посредством R расстояние от произвольного выделенного атома до точки наблюдения, а посредством r — расстояние до начала координат. Тогда с достаточной точностью

$$R = r - [\alpha(x_0 + u) + \beta(y_0 + v) + \gamma(z_0 + w)],$$

где α, β, γ — направляющие косинусы в направлении от начала координат к точке наблюдения (считается, что излучающий кристалл находится в непосредственной близости от начала координат).

Принимая во внимание эти формулы, мы находим, что амплитуда вторичного излучения всего кристалла в некоторый произвольный момент времени есть

$$A\frac{e^{-i\varkappa r}}{r}\sum e^{i\varkappa[(\alpha-\alpha_0)(x_0+u)+(\beta-\beta_0)(y_0+v)+(\gamma-\gamma_0)(z_0+w)]}. \qquad (1)$$

Суммирование здесь производится по всем атомам тела. Коэффициент A может зависеть от α, β, γ, α_0, β_0, γ_0. Его явный вид, например, известен и легко находится, если источник вторичного излучения ведет себя подобно осциллирующему электрону. Вид коэффициента A не будет обсуждаться далее; ради простоты мы получим все результаты в предположении, что A есть константа. В одном отношении это выражение для амплитуды является не вполне общим. Если молекула кристалла состоит из разных атомов, различные химические элементы будут, вообще говоря, излучать с разной интенсивностью при одинаковом возбуждении. Для полной общности величина A должна была бы фигурировать под знаком суммы и при суммировании следовало бы учитывать, что A может принимать разные значения. Мы с самого начала не учитываем этого усложнения и рассматриваем кристалл так, как если бы все его атомы были одинаковыми.

Колебания величин u, v, w, обусловленные тепловым движением, очень медленны по сравнению с осцилляциями электрического поля в волне. За короткий интервал времени, который может считаться очень

большим по сравнению с периодом рентгеновского излучения, но малым по сравнению со временем, нужным для заметного изменения расположения атомов, мы находим интенсивность вторичного излучения, умножая (1) на комплексно сопряженное выражение и считая при этом u, v, w постоянными:

$$J = \frac{A^2}{r^2} \sum \sum e^{i\varkappa [(\alpha-\alpha_0)(x_0-x_0')+(\beta-\beta_0)(y_0-y_0')+(\gamma-\gamma_0)(z_0-z_0')]} \times$$
$$\times e^{i\varkappa [(\alpha-\alpha_0)(u-u')+(\beta-\beta_0)(v-v')+(\gamma-\gamma_0)(w-w')]}. \qquad (2)$$

Здесь величины, которые обозначены x_0, ..., w для первой суммы, снабжены штрихом для второй.

Средняя интенсивность наблюдается в течение интервала времени, большого по сравнению с периодом изменения расположения атомов. Чтобы найти ее, мы, следовательно, должны усреднить выражение (2) как функцию смещений u, v, w, фигурирующих в последнем множителе формулы (2). Среднее значение этого множителя можно вычислить, если известна вероятность произвольного расположения атомов. Запишем это среднее значение в виде

$$e^M.$$

Тогда окончательное выражение для J_m есть

$$J_m = \frac{A^2}{r^2} \sum \sum e^M e^{i\varkappa [(\alpha-\alpha_0)(x_0-x_0')+(\beta-\beta_0)(y_0-y_0')+(\gamma-\gamma_0)(z_0-z_0')]}. \qquad (3)$$

В последующих разделах мы займемся в первую очередь вычислением вышеупомянутой вероятности и следующего из нее выражения e^M. Как видно из (3), вычисление этого среднего значения составляет основную задачу, которую нам предстоит решать.

§ 2. Введение нормальных координат

Как и при расчете удельных теплоемкостей, введение нормальных координат очень полезно для описания движения атомов. Для этого мы могли бы начать со стандартных дифференциальных уравнений для сплошной среды. Это позволило бы нам построить приближенную теорию, как это делалось при расчете средней тепловой энергии [3]. Вместо этого мы здесь учтем атомную структуру тела с самого начала и с этой целью определим наши новые координаты, следуя Борну и фон Карману [4]. Правда, при существующем уровне значений атомных сил это нам даст не слишком много, по крайней мере в настоящее время. Действительно, как известно, точный расчет движений атомов, соответствующих самым коротким упругим волнам, требует знания гораздо большего числа «упругих констант», чем могут дать обычные измерения, основанные на дифференциальных уравнениях теории упругости. Даже при низких температурах, где нужно рассматривать только длинные упругие волны, точный

расчет начала упругого спектра, который только и требуется в этом случае, приводит к таким сложным вычислениям, что они не были проделаны до сих пор для простейшего случая регулярного кристалла.[б] Мы постараемся, насколько возможно, использовать преимущества обоих методов. С одной стороны, следуя Борну и фон Карману, мы введем нормальные координаты и сможем вывести формулу для интересующего нас среднего значения, которая полностью определена математически и обладает общностью. С другой стороны, мы введем далее различные упрощения, которые неизбежны для получения определенного практически полезного результата и которые по существу означают возвращение к методу, основанному на дифференциальных уравнениях теории упругости.

В соответствии с этим планом мы в этом разделе приведем несколько формул, которыми придется пользоваться для введения нормальных координат. Они приводятся только из соображений удобства и не содержат ничего нового по сравнению с рассмотрением Борна и фон Кармана.

Если вместо конечного кристалла рассмотреть бесконечно протяженный, любую стоячую волну можно рассматривать как собственные колебания.[в] Пусть элементарная область кристалла есть прямоугольный параллелепипед с длинами ребер a, b, c. Пусть положение покоя произвольного атома определяется с помощью трех целых чисел l, m, n координатами la, mb, nc. Если стоячая волна определяется плоскостями равной фазы

$$\Omega = l\varphi + m\psi + n\chi = \text{const}, \tag{4}$$

то, вводя три фазовые постоянные φ, ψ, χ, мы можем представить смещение в виде

$$\begin{aligned} u &= \mathfrak{A}\cos\Omega e^{i\omega t}, \\ v &= \mathfrak{B}\cos\Omega e^{i\omega t}, \\ w &= \mathfrak{C}\cos\Omega e^{i\omega t}, \end{aligned} \tag{5}$$

или

$$\begin{aligned} u &= \mathfrak{A}\sin\Omega e^{i\omega t}, \\ v &= \mathfrak{B}\sin\Omega e^{i\omega t}, \\ w &= \mathfrak{C}\sin\Omega e^{i\omega t}. \end{aligned} \tag{5'}$$

При этом соотношения между константами $\mathfrak{A}$, $\mathfrak{B}$, $\mathfrak{C}$ и круговой частотой ω должны иметь следующий симметричный вид:

$$\begin{aligned} A\mathfrak{A} + F\mathfrak{B} + E\mathfrak{C} &= \mu\omega^2\mathfrak{A}, \\ F\mathfrak{A} + B\mathfrak{B} + D\mathfrak{C} &= \mu\omega^2\mathfrak{B}, \\ E\mathfrak{A} + D\mathfrak{B} + C\mathfrak{C} &= \mu\omega^2\mathfrak{C}. \end{aligned} \tag{6}$$

Здесь μ обозначает массу атома кристалла, а A, B, C, D, E, F — вообще говоря, периодические функции φ, ψ, χ. Коэффициенты в этом выражении на самом деле неизвестны. Мы знали бы их, если бы имели

полные сведения относительно сил взаимодействия между атомами. Однако для малых значений фазовых констант φ, ψ, χ, т. е. для длинных по сравнению с межатомными расстояниями волн, коэффициенты A, ..., C можно выразить через обычные модули упругости. Используя обозначения Фохта, мы находим путем сравнения с уравнениями теории упругости для ромбоэдрической системы:

$$\begin{aligned} A &= \frac{bc}{a} c_{11}\varphi^2 + \frac{ca}{b} c_{66}\psi^2 + \frac{ab}{c} c_{55}\chi^2, \\ B &= \frac{ca}{b} c_{22}\psi^2 + \frac{ab}{c} c_{44}\chi^2 + \frac{bc}{a} c_{66}\varphi^2, \\ C &= \frac{ab}{c} c_{33}\chi^2 + \frac{bc}{a} c_{55}\varphi^2 + \frac{ca}{b} c_{44}\psi^2, \\ D &= a(c_{23} + c_{44})\psi\chi, \\ E &= b(c_{31} + c_{55})\chi\varphi, \\ F &= c(c_{12} + c_{66})\varphi\chi. \end{aligned} \tag{7}$$

Здесь c_{11}, c_{22}, c_{33}, c_{44}, c_{55}, c_{66}, c_{23}, c_{31}, c_{12} обозначают девять упругих констант, относящихся к этой кристаллической системе.

Для регулярной системы $a = b = c$, и мы имеем

$$c_{11} = c_{22} = c_{33}, \quad c_{44} = c_{55} = c_{66}, \quad c_{23} = c_{31} = c_{12}.$$

Для того же предельного случая, что и прежде, мы получаем

$$\begin{aligned} A &= a\,[c_{11}\varphi^2 + c_{44}(\psi^2 + \chi^2)], \\ B &= a\,[c_{11}\psi^2 + c_{44}(\chi^2 + \varphi^2)], \\ C &= a\,[c_{11}\chi^2 + c_{44}(\varphi^2 + \psi^2)], \\ D &= a(c_{12} + c_{44})\varphi\psi, \\ E &= a(c_{12} + c_{44})\chi\varphi, \\ F &= a(c_{12} + c_{44})\varphi\psi. \end{aligned} \tag{7'}$$

Для упруго изотропного тела выражения (7) допускают дальнейшее упрощение, поскольку известно, что в этом случае

$$2c_{44} = c_{11} - c_{12} \tag{8}$$

и для обычного описания тела достаточно двух упругих констант.

Если считать величины A, ..., F известными, то уравнениям (6) можно удовлетворить, если ω^2 удовлетворяет уравнению третьей степени, у которого есть три вещественных и положительных корня ω_1^2, ω_2^2, ω_3^2. С каждым из этих корней связаны постоянные отношения $\mathfrak{A} : \mathfrak{B} : \mathfrak{C}$, так что постоянный множитель в каждом случае можно выбрать произвольно. Мы выберем этот постоянный множитель таким образом, чтобы сумма квадратов функций координат, стоящих перед множителем $e^{i\omega t}$ в соот-

ношениях (5) и (5′), вычисленная для конечного кристалла, состоящего из N атомов, была бы равна единице. Тогда при любой частоте справедливы соотношения

$$\begin{aligned} \mathfrak{A}_1^2+\mathfrak{B}_1^2+\mathfrak{C}_1^2&=1/N,\\ \mathfrak{A}_2^2+\mathfrak{B}_2^2+\mathfrak{C}_2^2&=1/N,\\ \mathfrak{A}_3^2+\mathfrak{B}_3^2+\mathfrak{C}_3^2&=1/N. \end{aligned} \tag{9}$$

Если после такой нормировки функции координат

$$\begin{aligned} U'&=\mathfrak{A}\cos\Omega, & U''&=\mathfrak{A}\sin\Omega,\\ V'&=\mathfrak{B}\cos\Omega, & V''&=\mathfrak{B}\sin\Omega,\\ W'&=\mathfrak{C}\cos\Omega, & W''&=\mathfrak{C}\sin\Omega \end{aligned} \tag{10}$$

рассматривать как собственные функции (здесь три различных корня уравнения для ω^2 отличаются индексами $k=1, 2, 3$ соответственно), тогда, как показали Борн и фон Карман, смещения u, v, w можно выразить с помощью этих собственных функций следующим образом:

$$\begin{aligned} u&=\frac{N}{(2\pi)^3}\int\int\int d\varphi\,d\psi\,d\chi\sum_k(Q_k'U_k'+Q_k''U_k''),\\ v&=\frac{N}{(2\pi)^3}\int\int\int d\varphi\,d\psi\,d\chi\sum_k(Q_k'V_k'+Q_k''V_k''),\\ w&=\frac{N}{(2\pi)^3}\int\int\int d\varphi\,d\psi\,d\chi\sum_k(Q_k'W_k'+Q_k''W_k''). \end{aligned} \tag{11}$$

Величины Q_k' и Q_k'' — произвольные функции φ, ψ, χ — можно рассматривать как искомые нормальные координаты; интегрирование производится по всем возможным фазам, т. е., например, по каждой из величин φ, ψ, χ от $-\pi$ до π. Представление, которое задается выражениями (11), фактически может быть достигнуто лишь в пределе $N=\infty$. Для будущих приложений мы напишем их в немного иной форме, которую для больших N можно считать совпадающей с исходной, но которая более ясно указывает на существование $3N$ степеней свободы. Для этой цели построим фазовое пространство в форме куба, для системы координат φ, ψ, χ, соответствующее области интегрирования в (11), и поделим этот куб на N элементарных кубов плоскостями, параллельными координатным плоскостям. Тогда каждую тройку величин

$$\sum_k(Q_k'U_k'+Q_k''U_k'')$$

и т. д. можно считать принадлежащей центру такого элементарного куба. Соответственно интегрирование в (11) заменяется суммированием по N

точкам фазового куба, которое с учетом того факта, что элемент пространства $d\varphi d\psi d\chi$ можно заменить на $(2\pi)^3/N$, дает следующее выражение для смещений u, v, w:

$$u = S \sum_k (Q'_k U'_k + Q''_k U''_k),$$
$$v = S \sum_k (Q'_k V'_k + Q''_k V''_k), \tag{12}$$
$$w = S \sum_k (Q'_k W'_k + Q''_k W''_k),$$

где S есть знак суммирования.

Точно так же можно показать, что потенциальную энергию Φ и кинетическую энергию T можно выразить через нормальные координаты Q в следующем виде:[2]

$$\Phi = \frac{\mu}{2} S \sum_k \omega_k^2 (Q_k'^2 + Q_k''^2), \qquad T = \frac{\mu}{2} S \sum_k (\dot{Q}'^2 + \dot{Q}''^2). \tag{13}$$

Заметим также, что, кроме соотношений (9), выражающих условия нормировки,

$$\mathfrak{A}_1^2 + \mathfrak{B}_1^2 + \mathfrak{C}_1^2 = 1/N,$$
$$\mathfrak{A}_2^2 + \mathfrak{B}_2^2 + \mathfrak{C}_2^2 = 1/N, \tag{14}$$
$$\mathfrak{A}_3^2 + \mathfrak{B}_3^2 + \mathfrak{C}_3^2 = 1/N,$$

существуют и три других соотношения между девятью коэффициентами, которые непосредственно следуют из уравнений (6), а именно:

$$\mathfrak{A}_1\mathfrak{A}_2 + \mathfrak{B}_1\mathfrak{B}_2 + \mathfrak{C}_1\mathfrak{C}_2 = 0,$$
$$\mathfrak{A}_2\mathfrak{A}_3 + \mathfrak{B}_2\mathfrak{B}_3 + \mathfrak{C}_2\mathfrak{C}_3 = 0, \tag{15}$$
$$\mathfrak{A}_3\mathfrak{A}_1 + \mathfrak{B}_3\mathfrak{B}_1 + \mathfrak{C}_3\mathfrak{C}_1 = 0.$$

Из двух троек соотношений (14) и (15) получаются путем взаимного преобразования обеих координатных систем две другие тройки:

$$\mathfrak{A}_1^2 + \mathfrak{A}_2^2 + \mathfrak{A}_3^2 = 1/N,$$
$$\mathfrak{B}_1^2 + \mathfrak{B}_2^2 + \mathfrak{B}_3^2 = 1/N, \tag{14'}$$
$$\mathfrak{C}_1^2 + \mathfrak{C}_2^2 + \mathfrak{C}_3^2 = 1/N$$

и

$$\mathfrak{A}_1\mathfrak{B}_1 + \mathfrak{A}_2\mathfrak{B}_2 + \mathfrak{A}_3\mathfrak{B}_3 = 0,$$
$$\mathfrak{B}_1\mathfrak{C}_1 + \mathfrak{B}_2\mathfrak{C}_2 + \mathfrak{B}_3\mathfrak{C}_3 = 0, \tag{15'}$$
$$\mathfrak{C}_1\mathfrak{A}_1 + \mathfrak{C}_2\mathfrak{A}_2 + \mathfrak{C}_3\mathfrak{A}_3 = 0.$$

[2] Точка в (13) обозначает, как это обычно принято, дифференцирование по времени.

§ 3. Вычисление искомого среднего значения для случая равной нулю энергии нулевых колебаний [г]

В предыдущем параграфе каждое собственное колебание кристалла было комбинацией синусоидальной и косинусоидальной волн, которые могли входить с произвольными амплитудами, характеризуемыми величинами Q' и Q''. Обозначим постоянную в пространстве фазу волны, которая комбинируется из этих двух волн, через δ и положим соответственно

$$Q' = Q\cos\delta, \quad Q'' = Q\sin\delta.$$

Ниже фаза δ считается не зависящей от времени, так что отношение Q'/Q'' фиксировано. Тогда из выражений (13) следуют такие формулы соответственно для потенциальной и кинетической энергии:

$$\Phi = \frac{\mu}{2} S \sum_k \omega_k^2 Q_k^2, \qquad T = \frac{\mu}{2} S \sum_k \dot{Q}_k^2 \tag{16}$$

или, если ввести импульс P, сопряженный координате Q:

$$\Phi = \frac{\mu}{2} S \sum_k \omega_k^2 Q_k^2, \qquad T = \frac{1}{2\mu} S \sum_k P_k^2. \tag{17}$$

Рассмотрим теперь элемент объема в шестимерном Q—P-пространстве:

$$dR = dQ_1 dP_1 \ldots dQ_{3N} dP_{3N}.$$

Вероятность того, что наша система атомов имеет координаты и импульсы в этом элементе, будет

$$\mathfrak{w}\, dR,$$

где $\mathfrak{w}$ обозначает функцию, вид которой зависит от гипотезы о тепловом движении. В любом случае введение нормальных координат позволяет записать $\mathfrak{w}$ в виде произведения отдельных множителей $\mathfrak{w}_1, \ldots, \mathfrak{w}_{3N}$, каждый из которых зависит только от одной координаты и сопряженного ей импульса. То же самое относится и к функции, о которой шла речь в конце § 1; ее среднее значение подлежит определению, и при этом смещения выражаются в виде линейных функций P и Q. Из соотношений (12) мы получаем с учетом (16):

$$u = S \sum_k Q_k \mathfrak{A}_k \cos(\Omega - \delta),$$

$$v = S \sum_k Q_k \mathfrak{B}_k \cos(\Omega - \delta),$$

$$w = S \sum_k Q_k \mathfrak{C}_k \cos(\Omega - \delta).$$

Здесь мы приняли во внимание соотношения (10) для величин U', V', W', U'', V'', W''. Тогда показатель экспоненты, среднее от которой нужно определить, приводится, в соответствии с § 1, к следующему виду:

$$i\varkappa\left[(\alpha-\alpha_0)(u-u')+(\beta-\beta_0)(v-v')+(\gamma-\gamma_0)(w-w')\right]=$$
$$=i\varkappa S\sum_k Q_k\left[\cos(\Omega-\delta)-\cos(\Omega'-\delta)\right]\left[(\alpha-\alpha_0)\mathfrak{A}_k+\right.$$
$$\left.+(\beta-\beta_0)\mathfrak{B}_k+(\gamma-\gamma_0)\mathfrak{C}_k\right]. \qquad (18)$$

Здесь Ω, как и выше, есть сокращенное обозначение выражения

$$\Omega=l\varphi+m\psi+n\chi,$$

в то время как Ω' относится к другому атому с положением покоя, характеризуемым числами l', m', n', и определяется соотношением

$$\Omega'=l'\varphi+m'\psi+n'\chi.$$

Если произвольный член суммы (18) обозначить индексом s и умножить на элементарную вероятность появления координат Q_s и P_s, тогда, в соответствии с полученным выше представлением $\mathfrak{w}$ в виде произведения отдельных множителей, нам нужно определить только величину

$$K_s=\int\int\exp\left\{i\varkappa Q_s\left[\cos(\Omega-\delta)-\cos(\Omega'-\delta)\right]\times\right.$$
$$\left.\times\left[(\alpha-\alpha_0)\mathfrak{A}_s+(\beta-\beta_0)\mathfrak{B}_s+(\gamma-\gamma_0)\mathfrak{C}_s\right]\right\}\mathfrak{w}_s\,dQ_s\,dP_s. \qquad (19)$$

Произведение этих двойных интегралов, взятое по всем возможным значениям s (от 1 до $3N$), дает среднее значение, обозначенное в § 1 e^M. Мы имеем

$$e^M=\prod_s K_s, \qquad (20)$$

или, прологарифмировав,

$$M=\sum_s \ln K_s. \qquad (20')$$

При вычислении K_s введем временно сокращение

$$\rho_s=\varkappa\left[\cos(\Omega-\delta)-\cos(\Omega'-\delta)\right]\left[(\alpha-\alpha_0)\mathfrak{A}_s+(\beta-\beta_0)\mathfrak{B}_s+(\gamma-\gamma_0)\mathfrak{C}_s\right]. \qquad (21)$$

Тогда

$$K_s=\int\int e^{i\rho_s Q_s}\mathfrak{w}_s\,dQ_s\,dP_s. \qquad (22)$$

Если в плоскости Q_s, P_s построить кривые

$$\frac{\mu}{2}\,\omega_s^2Q_s^2+\frac{1}{2\mu}P_s^2=\text{const}=E, \qquad (23)$$

на которых, как явствует из соотношений (17), остается постоянной энергия E как функция координат Q_s, P_s, то квантовая гипотеза Планка в ее

первоначальной форме гласит, что только те кривые, чья площадь кратна кванту h, определяют вероятность элементарного состояния, заданного Q_s, P_s. Как хорошо известно, для постоянной в соотношении (23) получается значение

$$E = zh\omega_s/2\pi, \tag{24}$$

где z — целое число, на которое следует умножить h, чтобы определить площадь, принадлежащую соответствующей кривой.

Вычислим сначала среднее значение $e^{i\rho_s Q_s}$, принадлежащее одной из этих кривых. Для этого вместо координат Q_s, P_s введем фазу φ движения по кривой $E = \text{const}$, положив

$$Q_s = \sqrt{\frac{2E}{\mu\omega_s^2}}\cos\varphi, \qquad P_s = \sqrt{2\mu E}\sin\varphi.$$

Тогда каждая точка эллипса (23) характеризуется значением φ между 0 и 2π и все значения φ равновероятны. Среднее значение величины $e^{i\rho_s Q_s}$, отвечающее кривой $E = \text{const}$, есть

$$\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} e^{i\rho_s Q_s}\,d\varphi = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}\exp\left(i\rho_s\sqrt{\frac{2E}{\mu\omega_s^2}}\cos\varphi\right)d\varphi.$$

Вообще говоря, вычисление этого интеграла приводит к функциям Бесселя. Можно, однако, непосредственно убедиться, что в нашем случае можно произвести разложение по степеням множителя перед $\cos\varphi$ в показателе, [3] ограничившись точностью до квадратичного члена. Фактически условия нормировки (9) показывают, что это разложение производится по отрицательным степеням $N^{1/2}$. Поскольку значения N очень велики, в разложении можно ограничиться, не внося заметной ошибки, такими членами, которые после всех этапов расчета дают в окончательном выражении члены порядка N^0. Это приближение можно понять также и с практической точки зрения, поскольку, во-первых, в соответствии с нашим предположением, полное движение любого атома состоит из $3N$ элементарных движений, в то время как, во-вторых, только одно из этих движений, по необходимости очень малых, фигурирует при вычислении K.

Производя разложение, мы находим

$$\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} e^{i\rho_s Q_s}\,d\varphi = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} d\varphi\left(1 + i\rho_s\sqrt{\frac{2E}{\mu\omega_s^2}}\cos\varphi - \rho_s^2\frac{E}{\mu\omega_s^2}\cos^2\varphi + \ldots\right) =$$
$$= 1 - \frac{\rho_s^2}{2\mu\omega_s^2}E,$$

[3] Разложение возможно в данном случае в отличие от рассмотренного ранее примера [5], потому что амплитуда отдельных колебаний теперь чрезвычайно мала (порядка $1/N^{1/2}$ по сравнению с рассмотренной ранее).

или, подставив значение (24) для E,

$$\frac{1}{2\pi}\int\limits_0^{2\pi} e^{i\rho_s Q_s}\,d\varphi = 1 - z\,\frac{h\rho_s^2}{4\pi\mu\omega_s}. \qquad (25)$$

Вероятность того, что соответствующая точка окажется на эллипсе с площадью zh, пропорциональна

$$e^{-\frac{zh\omega_s}{2\pi kT}}.$$

Вероятность того, что точка, о которой идет речь, окажется вообще на каком-либо эллипсе в пространстве Q_s, P_s, равна единице; стало быть, искомая вероятность для какого-нибудь определенного эллипса с индексом z численно равна

$$\frac{\exp\left(-z\,\frac{h\omega_s}{2\pi kT}\right)}{\sum\limits_z \exp\left(-z\,\frac{h\omega_s}{2\pi kT}\right)} = \left[1 - \exp\left(-\frac{h\omega_s}{2\pi kT}\right)\right]\exp\left(-z\,\frac{h\omega_s}{2\pi kT}\right). \qquad (26)$$

Если среднее значение для эллипса (25) умножить на вероятность (26) и просуммировать по всем эллипсам, т. е. по z от 0 до ∞, то, согласно (22), результатом будет искомое значение K_s, которое, таким образом, примет вид

$$K_s = \left(1 - e^{-\frac{h\omega_s}{2\pi kT}}\right)\sum_z \left(1 - z\,\frac{h\rho_s^2}{4\pi\mu\omega_s}\right)e^{-z\,\frac{h\omega_s}{2\pi kT}}. \qquad (27)$$

Но, с одной стороны,

$$\left[1 - \exp\left(-\frac{h\omega_s}{2\pi kT}\right)\right]\sum_z \exp\left(-z\,\frac{h\omega_s}{2\pi kT}\right) = 1,$$

откуда, с другой стороны, легко получить, что

$$\left[1 - \exp\left(-\frac{h\omega_s}{2\pi kT}\right)\right]\sum_z z\exp\left(-z\,\frac{h\omega_s}{2\pi kT}\right) = \left[\exp\left(\frac{h\omega_s}{2\pi kT}\right) - 1\right]^{-1}.$$

Отсюда следует другое выражение для K_s:

$$K_s = 1 - \frac{\rho_s^2}{2\mu\omega_s^2}\,\frac{h\omega_s}{2\pi}\left[\exp\left(\frac{h\omega_s}{2\pi kT}\right) - 1\right]^{-1}. \qquad (28)$$

С той же точностью можно написать для $\ln K_s$, ограничиваясь первым членом разложения:

$$\ln K_s = -\frac{\rho_s^2}{2\mu\omega_s^2}\,\frac{h\omega_s}{2\pi}\left[\exp\left(\frac{h\omega_s}{2\pi kT}\right) - 1\right]^{-1}. \qquad (28')$$

Чтобы найти отсюда M по формуле (20), предстоит просуммировать по всем возможным значениям s. В соответствии со сказанным выше суммирование по s нужно понимать следующим образом: во-первых, для каждой из N точек следует просуммировать по трем волновым числам, связанным с этой точкой, а затем нужно просуммировать по всем N точкам куба. Если ради ясности опять ввести для этого суммирования символ $S\sum_k$ и одновременно подставить для ρ_s значение (21), мы получим [4]

$$-M = S\sum_k \frac{\varkappa^2}{2\mu\omega_k^2}\frac{h\omega_k}{2\pi}\left[\exp\left(\frac{h\omega_k}{2\pi kT}\right)-1\right]^{-1}[(\alpha-\alpha_0)\mathfrak{A}_k+(\beta-\beta_0)\mathfrak{B}_k+$$
$$+(\gamma-\gamma_0)\mathfrak{C}_k]^2[\cos(\Omega-\delta)-\cos(\Omega'-\delta)]^2. \qquad (29)$$

Пока это выражение содержит фазу δ, характеризующую постоянный в пространстве сдвиг между отдельными колебаниями. Можно быть уверенным, что в реальном кристалле каждое такое колебание не распространяется бесконечно долго без изменения, как предполагалось в теории. Скорее нужно ожидать, что колебания будут нерегулярно менять свою фазу δ таким образом, что в среднем не будет существовать никаких фазовых соотношений между отдельными собственными колебаниями. Это позволяет нам не рассматривать (29) как окончательное выражение для M, а взять вместо него среднее значение по δ. [5] Вычисляя это среднее значение, получаем окончательно:

$$-M = S\sum_k \frac{\varkappa^2}{\mu\omega_k^2}\frac{h\omega_k}{2\pi}\left[\exp\left(\frac{h\omega_k}{2\pi kT}\right)-1\right]^{-1}\times$$
$$\times[(\alpha-\alpha_0)\mathfrak{A}_k+(\beta-\beta_0)\mathfrak{B}_k+(\gamma-\gamma_0)\mathfrak{C}_k]^2. \qquad (30)$$

Только в одном случае это выражение следует заменить другим, именно: если $\Omega=\Omega'$, т. е. тогда, когда в первоначальном выражении для среднего значения смещения u, v, w и u', v', w' относятся к одному и тому же атому, или, иными словами, если одновременно выполняются равенства

$$l=l',\ m=m',\ n=n'.$$

В этом специальном случае мы просто получаем

$$M=0.$$

Повторим отдельные шаги, которые привели к вычислению M.

[4] Индекс k не следует смешивать с постоянной Больцмана k, которая входит в ту же формулу в сочетании kT.

[5] Это среднее вычисляется как если бы движения соседних атомов были полностью независимы друг от друга. Это противоречит соотношению (29), согласно которому, наоборот, отдельная волна может быть прослежена как невозмущенная во всем теле. Истинное поведение волн представляет собой нечто среднее между этими двумя предельными случаями и непосредственно связано с проблемой теплопроводности.[д] Я намереваюсь в ближайшем будущем обратиться ко второму предельному случаю, здесь не рассмотренному.[е]

Прежде всего выписываются «упругие константы» кристалла A, B, C, D, E, F для волны, у которой плоскости равной фазы, как функции φ, ψ, χ, задаются соотношениями

$$l\varphi + m\psi + n\chi = \text{const}.$$

Тогда 3 значения чисел колебаний, совместимые с этими соотношениями, вычисляются из уравнений (6). Эти числа колебаний обозначались через ω_k ($k = 1, 2, 3$), а соответствующие коэффициенты — через $\mathfrak{A}_k$, $\mathfrak{B}_k$, $\mathfrak{C}_k$.

Все эти величины определяются как функции фазовых углов φ, ψ, χ из уравнений (9), выражающих условия нормировки. Далее, если, кроме того, заданы направляющие косинусы α_0, β_0, γ_0 падающего первичного излучения, направляющие косинусы α, β, γ направления наблюдения и длина волны излучения λ, то $\sum\limits_k$ в уравнении (30) можно вычислить, ибо

$$\varkappa = 2\pi/\lambda.$$

Наконец, выполнив суммирование S по всем точкам N, регулярно расположенным в фазовом кубе, мы получим искомое значение M.

За обсуждением выражения для M и последующим вычислением интенсивности J_m мы отсылаем читателя к § 5. Здесь мы ограничимся выводом общей формулы; в следующем § 4 проделаем вычисления до определенного этапа на основе предположения об энергии нулевых колебаний.

§ 4. Вычисления искомого среднего значения S на основе предположения об энергии нулевых колебаний

Рассуждения предыдущего раздела можно распространить на данный случай без изменений вплоть до формулы (22), поскольку здесь также можно разделить $\mathfrak{w}$ на произведение сомножителей от $\mathfrak{w}_1$ до $\mathfrak{w}_{3N}$. Отклонение от предыдущего хода расчета возникает на самом деле только при вычислении двойного интеграла

$$K_s = \int\int \exp(i\rho_s Q_s)\, \mathfrak{w}_s\, dQ_s\, dP_s,$$

поскольку $\mathfrak{w}_s$ теперь нужно определить иначе. Как хорошо известно, разница между новым и старым предположениями Планка [ж] в той мере, в какой это нас здесь касается, состоит в допущении, что ту роль, которую в предыдущем разделе играли отдельные эллипсы «энергия = const», теперь берут на себя эллиптические кольца, ограниченные этими эллипсами. Соответственно все они имеют площадь h. Аналогично процедуре § 3, где сначала определялось среднее значение $\exp(i\rho_s Q_s)$ для эллипса, теперь нам нужно найти это среднее значение для любого из эллиптических колец.

Если мы снова положим

$$Q_s = \sqrt{\frac{2E}{\mu\omega_s^2}}\cos\varphi, \qquad P_s = \sqrt{2\mu E}\sin\varphi,$$

то энергию E нужно рассматривать не как постоянную, а как переменную величину, изменяющуюся в пределах

$$E = z\frac{h\omega_s}{2\pi}, \qquad E = (z+1)\frac{h\omega_s}{2\pi}.$$

В новых координатах E и φ элементарная площадь в плоскости Q, P дается выражением

$$\omega_s^{-1}\,dE\,d\varphi.$$

Вводя эти координаты, мы находим искомое среднее значение для эллиптического кольца с помощью выражения

$$\int\int \exp\left[i\rho_s\left(\frac{2E}{\mu\omega_s^2}\right)^{1/2}\cos\varphi\right]dE\,d\varphi \Big/ \int\int dE\,d\varphi,$$

где интегрирование по φ производится от 0 до 2π, а по E — в указанных выше пределах.

Так же как и выше, здесь можно разложить экспоненциальную функцию в интеграле по степеням показателя экспоненты, удержав только первые члены. Таким образом мы получим

$$\int\int \exp\left[i\rho_s\left(\frac{2E}{\mu\omega_s^2}\right)^{1/2}\cos\varphi\right]dE\,d\varphi = \int\int dE\,d\varphi\left[1 + i\rho_s\left(\frac{2E}{\mu\omega_s^2}\right)^{1/2}\cos\varphi - \right.$$

$$\left. - \frac{\rho_s^2 E}{\mu\omega_s^2}\cos^2\varphi + \ldots\right] = 2\pi\frac{h\omega_s}{2\pi} - \frac{\pi\rho_s^2}{2\mu\omega_s^2}\left(\frac{h\omega_s}{2\pi}\right)^2[(z+1)^2 - z^2].$$

С другой стороны,

$$\int\int dE\,d\varphi = 2\pi\frac{h\omega_s}{2\pi},$$

и среднее значение, вычисленное для одного из эллиптических колец, оказывается равным

$$1 - \frac{\rho_s^2}{2\mu\omega_s^2}\frac{h\omega_s}{2\pi}\left(z + \frac{1}{2}\right). \tag{31}$$

Из общей формулы (22) с учетом обсуждения, приводящего к формулам (26) и (27) предыдущего параграфа, которое здесь применимо, мы получаем, подставив среднее значение (31):

$$K_s = \left[1 - \exp\left(-\frac{h\omega_s}{2\pi kT}\right)\right]\sum_z\left[1 - \frac{h\rho_s^2}{4\pi\mu\omega_s}\left(z + \frac{1}{2}\right)\right]\exp\left(-z\frac{h\omega_s}{2\pi kT}\right). \tag{32}$$

Это выражение отличается от (27) только тем, что под знаком суммирования появляется $z+1/2$ вместо z. Вычисляется оно точно так же, как указывалось в § 3 после формулы (27), и мы получаем

$$K_s = 1 - \frac{\rho_s^2}{2\mu\omega_s^2}\left[\frac{1}{2}\frac{h\omega_s}{2\pi} + \frac{\frac{h\omega_s}{2\pi}}{\exp\left(\frac{h\omega_s}{2\pi kT}\right)-1}\right], \qquad (33)$$

откуда

$$\ln K_s = -\frac{\rho_s^2}{2\mu\omega_s^2}\left[\frac{1}{2}\frac{h\omega_s}{2\pi} + \frac{\frac{h\omega_s}{2\pi}}{\exp\left(\frac{h\omega_s}{2\pi kT}\right)-1}\right]. \qquad (33')$$

Поскольку полученное здесь выражение для $\ln K_s$ отличается от найденного ранее только структурой выражения в скобках и поскольку, в частности, множитель ρ_s^2 входит сюда таким же образом, здесь применимы без изменения рассуждения предыдущего параграфа относительно фаз δ. Таким образом, легко получается окончательный результат для M. Мы имеем

$$-M = S\sum_k \frac{\varkappa^2}{2\mu\omega_k^2}\left[\frac{1}{2}\frac{h\omega_k}{2\pi} + \frac{\frac{h\omega_k}{2\pi}}{\exp\left(\frac{h\omega_k}{2\pi kT}\right)-1}\right]\times$$
$$\times\left[(\alpha-\alpha_0)\mathfrak{A}_k + (\beta-\beta_0)\mathfrak{B}_k + (\gamma-\gamma_0)\mathfrak{C}_k\right]^2 \qquad (34)$$

всегда, за исключением специального случая

$$l = l', \; m = m', \; n = n',$$

для которого опять-таки

$$M = 0. \qquad (34')$$

Объяснение отдельных обозначений смотри в конце предыдущего параграфа (где оно напечатано курсивом).

§ 5. Общие результаты относительно влияния теплового движения

При изучении как выражения (30), так и (34) для M в первую очередь бросается в глаза, что они не зависят от величин l, m, n и l', m', n'. Влияние относительного положения атомов, смещения которых u, v, w и u', v', w' фигурировали в выражении, откуда M было получено путем усреднения, теперь отсутствует. Отсюда следует результат, полученный ранее на основе более элементарной теории:

Тепловое движение не влияет на резкость интерференционной картины.

Интенсивность вторичного рентгеновского излучения определяется двойной суммой в формуле (3) § 1. Если обратиться к исключительным

значениям M (выражения (30′) или (34′)), то их можно вычислить, исключив сперва из двойной суммы все члены, для которых

$$l = l', \; m = m', \; n = n'.$$

Их полный вклад есть

$$\frac{A^2}{r^2} \sum 1 = \frac{A^2}{r^2} N.$$

Вычтем теперь все эти члены, умноженные на e^M, из двойной суммы и прибавим их. Вклад от них равен

$$\frac{A^2}{r^2} N e^M.$$

Двойную сумму с учетом этой добавки можно представить в виде

$$\frac{A^2}{r^2} e^M \sum_{l,\,m,\,n} \; \sum_{l',\,m',\,n'} \exp\{i\varkappa[(\alpha - \alpha_0)(x_0 - x_0') + (\beta - \beta_0)(y_0 - y_0') + (\gamma - \gamma_0)(z_0 - z_0')]\}.$$

Здесь M теперь всегда определяется выражением (30) или (34), независимо от значений l, m, n, l', m', n', и его, следовательно, можно вынести за знак суммы. Суммирование теперь производится по всем значениям l, m, n, l', m', n'. Выписанная двойная сумма совпадает с суммой, фигурирующей в теории Лауэ. Она определяет известным образом положение точек в интерференционной картине. Введем сокращенные обозначения

$$Z = N(1 - e^M) \tag{35}$$

и

$$L = \sum \sum \exp\{i\varkappa[(\alpha - \alpha_0)(x_0 - x_0') + (\beta - \beta_0)(y_0 - y_0') + (\gamma - \gamma_0)(z_0 - z_0')]\}. \tag{36}$$

Искомую интенсивность J_m можно следующим образом выразить через Z и L:

$$J_m = \frac{A^2}{r^2}(Z + e^M L), \tag{37}$$

откуда с очевидностью следует сформулированное выше утверждение.

Однако, с другой стороны, можно утверждать, что:

Тепловое движение оказывает значительное влияние на интенсивность вторичного излучения.

Величина M, содержащая температуру T в качестве параметра, согласно (30) или (34), всегда отрицательна. Далее, как легко видеть, ее абсолютное значение неограниченно возрастает при стремлении T к бесконечности. Таким образом, в пределе при $T = \infty$ $e^M = 0$, и мы получаем для интенсивности

$$J_m = \frac{A^2}{r^2} Z = N \frac{A^2}{r^2}.$$

Все, что остается от явления в этом предельном случае, — это равномерно рассеянная интенсивность. С другой стороны, по крайней мере в отсутствие энергии нулевых колебаний при $T = 0$ $M = 0$ и, следовательно,

$$J_m = \frac{A^2}{r^2} L.$$

В этом предельном случае распределение интенсивности определяется в точности выражением Лауэ.

При промежуточных температурах, а также при $T = 0$, если энергия нулевых колебаний существует, нужно учитывать оба слагаемых в скобках формулы (37). Эта формула показывает, как тепловое движение отбирает энергию из интенсивности интерференций, мерой которой служит L, и превращает ее в рассеянную энергию, измеряемую величиной Z.

Величина M, которая измеряет температурный эффект, очень простым образом зависит от длины волны. Поскольку в (30), так же как и в (34), $\varkappa^2$ входит только как множитель, M всегда обратно пропорционально квадрату длины волны вторичного рентгеновского излучения. Если учитывать только эту зависимость и если наблюдения производятся при постоянной температуре и для заданных направлений падающего и вторичного лучей, тогда интерференционная интенсивность пропорциональна

$$\exp\left(-\frac{\text{const}}{\lambda^2}\right) L,$$

а интенсивность рассеянного излучения пропорциональна

$$1 - \exp\left(-\frac{\text{const}}{\lambda^2}\right).$$

Рассмотрим в заключение зависимость от направления падения и направления наблюдения. Как непосредственно следует из (30) и (34), M есть квадратичная функция разностей

$$(\alpha - \alpha_0), \ (\beta - \beta_0), \ (\gamma - \gamma_0).$$

Коэффициенты при них непрерывно возрастают по абсолютной величине с ростом температуры. Легко видеть, что эта квадратичная форма не имеет самого общего возможного вида; она на самом деле содержит только квадраты этих разностей, но не их произведения. Если рассмотреть, например, член в выражении (30) для $-M$, который умножается на

$$(\alpha - \alpha_0)\ (\beta - \beta_0),$$

то соответствующий коэффициент имеет значение

$$S \sum_k \frac{\varkappa^2}{\mu\omega_k^2} \frac{\frac{h\omega_k}{2\pi}}{\exp\left(\frac{h\omega_k}{2\pi kT}\right) - 1} \mathfrak{A}_k \mathfrak{B}_k. \tag{38}$$

Далее, согласно § 2, ω_k нужно находить как корень следующего уравнения третьей степени:

$$\begin{vmatrix} A-\mu\omega_k^2 & F & E \\ F & B-\mu\omega_k^2 & D \\ E & D & C-\mu\omega_k^2 \end{vmatrix} = 0.$$

Можно считать, что фигурирующие в нем коэффициенты A, ..., F определяются, например, соотношениями (7). Тогда легко убедиться, что обращение знака любой из величин φ, ψ или χ не меняет знака определителя.[6]

Коль скоро выбрана определенная точка в каком-нибудь октанте в пространстве переменных φ, ψ, χ и вычислен соответствующий корень ω_k, этот корень также обращает в нуль определитель в семи точках, расположенных в семи других октантах фазового куба, полученных повторными зеркальными отражениями исходной точки относительно координатных плоскостей. Стало быть, значения корня ω_k повторяются в каждом из восьми октантов; то же самое относится и к выражению

$$\frac{\varkappa^2}{\mu\omega_k^2}\,\frac{\frac{h\omega_k}{2\pi}}{\exp\left(\frac{h\omega_k}{2\pi kT}\right)-1},$$

фигурирующему в (38). Далее, определив ω_k из уравнений (6), мы можем записать отношения $\mathfrak{A}_k : \mathfrak{B}_k : \mathfrak{C}_k$ в виде

$$\mathfrak{A}_k : \mathfrak{B}_k : \mathfrak{C}_k = \begin{vmatrix} B-\mu\omega_k^2 & D \\ D & C-\mu\omega_k^2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} D & F \\ C-\mu\omega_k^2 & E \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} F & B-\mu\omega_k^2 \\ E & D \end{vmatrix} = \Delta_k : \Delta_k' : \Delta_k''. \tag{39}$$

С учетом условия нормировки получаем

$$\mathfrak{A}_k = \frac{1}{\sqrt{N}}\,\frac{\Delta_k}{\sqrt{\Delta_k^2+\Delta_k'^2+\Delta_k''^2}},\qquad \mathfrak{B}_k = \frac{1}{\sqrt{N}}\,\frac{\Delta_k'}{\sqrt{\Delta_k^2+\Delta_k'^2+\Delta_k''^2}},$$
$$\mathfrak{C}_k = \frac{1}{\sqrt{N}}\,\frac{\Delta_k''}{\sqrt{\Delta_k^2+\Delta_k'^2+\Delta_k''^2}}. \tag{40}$$

Определитель Δ_k остается неизменным при изменении знака фазовых углов φ, ψ, χ. Однако Δ_k' меняет знак при изменении знака φ или ψ, Δ_k'' ведет себя аналогичным образом при изменении знака φ или χ, в то время как изменение знака χ в первом случае или ψ во втором не дают эффекта. Отсюда следует, что каждая из комбинаций

$$\Delta_k\Delta_k', \quad \Delta_k'\Delta_k'', \quad \Delta_k''\Delta_k$$

[6] Свойства симметрии, которые мы используем здесь, сохраняют силу также при общем предположении о коэффициентах A, ..., F.

входит в четырех из восьми октантов с одним и тем же знаком, а в четырех других — с противоположным знаком. При суммировании, обозначенном S, коэффициенты при

$$(\alpha - \alpha_0)(\beta - \beta_0),$$

так же как при

$$(\beta - \beta_0)(\gamma - \gamma_0)$$

и при

$$(\gamma - \gamma_0)(\alpha - \alpha_0),$$

должны обратиться в нуль. То же самое, очевидно, относится и к (34).

Пространственное распределение температурного эффекта можно представить себе наглядно следующим образом. Построим точку с координатами α_0, β_0, γ_0 в прямоугольной системе координат с осями, параллельными ребрам элементарного параллелепипеда. Поскольку эти величины обозначают направляющие косинусы падающего луча:

$$\alpha_0^2 + \beta_0^2 + \gamma_0^2 = 1,$$

эта точка расположена на сфере единичного радиуса в месте пересечения ее падающим лучом, проходящим через начало координат. Температурный эффект постоянен в пространстве, если постоянна величина M, т. е. сумма в соотношениях (30) или (34). С учетом высказанных выше соображений это условие можно записать в виде

$$K_{11}(\alpha - \alpha_0)^2 + K_{22}(\beta - \beta_0)^2 + K_{33}(\gamma - \gamma_0)^2 = \text{const}. \qquad (41)$$

Если построить систему эллипсоидов, описываемых уравнением (41), с центрами в точке α_0, β_0, γ_0 при правой части этого уравнения, пробегающей непрерывный ряд значений, оси этих эллипсоидов будут параллельны осям координат и будут иметь длины, пропорциональные величинам $K_{11}^{-1/2}$, $K_{22}^{-1/2}$, $K_{33}^{-1/2}$, зависящим только от температуры и длины волны. Это семейство поверхностей пересекается с единичной сферой по кривым, вдоль которых температурный эффект постоянен. На рис. 1 схематически показаны один такой эллипсоид и соответствующая кривая пересечения.

Ситуация оказывается гораздо проще для регулярных кристаллов; вышеупомянутый эллипсоид тогда превращается в сферу, а кривые постоянной температуры — в окружности. Последние расположены в плоскостях, составляющих прямые углы с направлением падающего луча, а их центры расположены на этой линии. Только этот частный случай и рассматривала приближенная теория, изложенная выше.

Нижеследующие соображения показывают, что последнее утверждение обоснованно. В случае регулярного кристалла (7′) можно рассматривать как определение величин A, ..., F. Если эти величины подставить в уравнение (6), то они будут обладать следующими свойствами: 1) определитель данной системы уравнений остается неизменным при циклической пере-

становке величин φ, ψ, χ; 2) уравнения остаются неизменными при одновременной циклической перестановке величин φ, ψ, χ и $\mathfrak{A}$, $\mathfrak{B}$, $\mathfrak{C}$.

Согласно предыдущему рассмотрению, достаточно подробно изучить один октант фазового куба; мы выбираем тот, для которого φ, ψ, χ положительны. Возьмем в нем произвольную точку

$$\varphi = \varphi,\ \psi = \psi,\ \chi = \chi,$$

тогда сразу можно указать две другие точки, для которых определитель остается неизменным:

$$\varphi' = \psi,\ \psi' = \chi,\ \chi' = \varphi$$

и

$$\varphi' = \chi,\ \psi' = \varphi,\ \chi' = \psi.$$

Таким образом, корень ω_k, принадлежащий первой точке, принадлежит всем трем точкам. Эти три точки показаны на рис. 2. Далее, октант

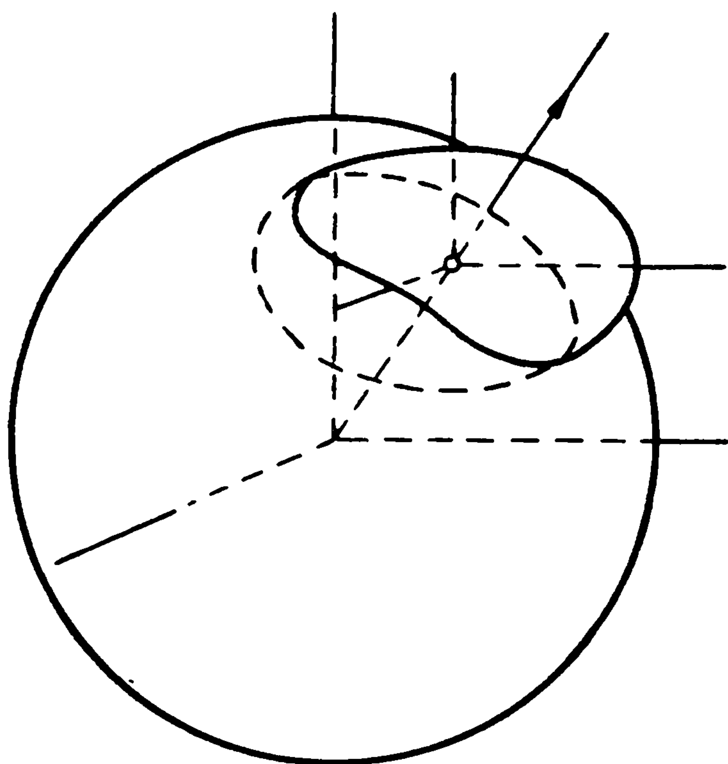


Рис. 1.

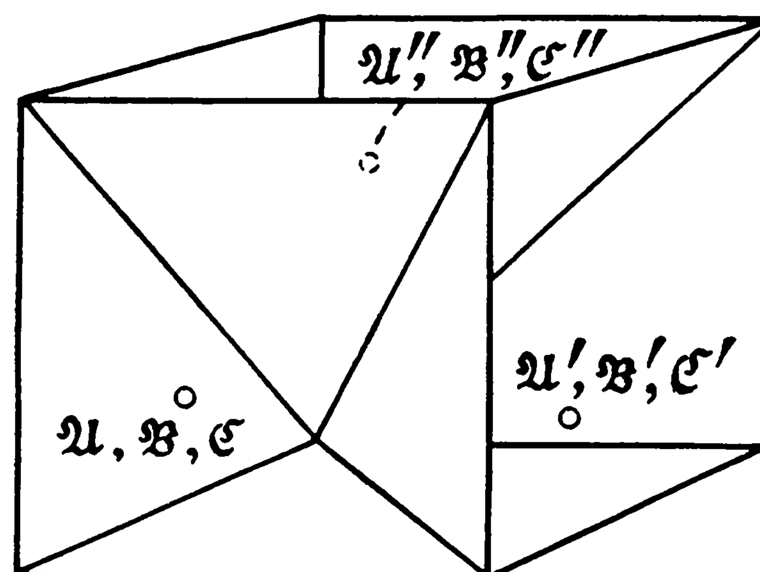


Рис. 2.

фазового куба разделен на три пирамиды тремя плоскостями, каждая из которых проходит через начало координат и одно из ребер куба. При этом в результате вышеупомянутой циклической перестановки множество всех точек одной пирамиды переходит в множество всех точек следующей пирамиды.

Если задаться определенной круговой частотой ω_k, с каждой из трех вышеупомянутых точек связаны три совокупности значений величин $\mathfrak{A}$, $\mathfrak{B}$, $\mathfrak{C}$, которые мы обозначаем соответственно: $\mathfrak{A}$, $\mathfrak{B}$, $\mathfrak{C}$; $\mathfrak{A}'$, $\mathfrak{B}'$, $\mathfrak{C}'$; $\mathfrak{A}''$, $\mathfrak{B}''$, $\mathfrak{C}''$. Если пока рассматривать только эти три точки, в выражениях (30) или (34) фигурируют комбинации

$$\mathfrak{A}^2 + \mathfrak{A}'^2 + \mathfrak{A}''^2, \quad \mathfrak{B}^2 + \mathfrak{B}'^2 + \mathfrak{B}''^2, \quad \mathfrak{C}^2 + \mathfrak{C}'^2 + \mathfrak{C}''^2.$$

Ввиду указанного выше второго свойства уравнений (6) мы имеем

$$\mathfrak{A} = \mathfrak{A}, \quad \mathfrak{B} = \mathfrak{B}, \quad \mathfrak{C} = \mathfrak{C},$$

$$\mathfrak{A}' = \mathfrak{B}, \quad \mathfrak{B}' = \mathfrak{C}, \quad \mathfrak{C}' = \mathfrak{A},$$
$$\mathfrak{A}'' = \mathfrak{C}, \quad \mathfrak{B}'' = \mathfrak{A}, \quad \mathfrak{C}'' = \mathfrak{B},$$

так что три суммы имеют одно и то же общее значение

$$\mathfrak{A}^2 + \mathfrak{B}^2 + \mathfrak{C}^2.$$

Если рассмотреть вклад от трех точек фазового пространства, связанных циклической перестановкой, в сумму, обозначенную S в формулах (30) или (34), равенство коэффициентов при

$$(\alpha_0 - \alpha_0)^2, \; (\beta - \beta_0)^2$$

и

$$(\gamma - \gamma_0)^2$$

видно непосредственно, и сделанное выше утверждение доказано.

Сказанное выше — это все, что можно заключить относительно влияния температуры без более детального анализа соотношений (30) и (34). В следующих параграфах мы подробно обсудим форму температурной зависимости; мы начнем со случая низких температур.

§ 6. Влияние теплового движения при низких температурах

Ограничимся сначала случаем соотношения (30), справедливого, когда энергия нулевых колебаний отсутствует. Тогда суммирование S можно заменить интегрированием по фазовому пространству. С каждой из N точек куба, по которым нужно суммировать, связан элемент объема

$$(2\pi)^2/N.$$

В пределе при $N = \infty$ элемент объема можно записать в виде $d\varphi d\psi d\chi$. Если воспользоваться результатами предыдущего раздела, согласно которым произведения

$$(\alpha - \alpha_0)(\beta - \beta_0)$$

и т. д. отсутствуют в окончательном результате, соотношение (30) преобразуется в

$$-M = \frac{N}{(2\pi)^3} \int_{-\pi}^{\pi}\int_{-\pi}^{\pi}\int_{-\pi}^{\pi} d\varphi\, d\psi\, d\chi \sum_k \frac{\varkappa^2}{2\mu\omega_k^2} \frac{\frac{h\omega_k}{2\pi}}{\exp\left(\frac{h\omega_k}{2\pi kT}\right) - 1} \times$$
$$\times \left[(\alpha - \alpha_0)^2 \mathfrak{A}_k^2 + (\beta - \beta_0)^2 \mathfrak{B}_k^2 + (\gamma - \gamma_0)^2 \mathfrak{C}_k^2\right]. \qquad (42)$$

При низких температурах те части куба в фазовом пространстве, которым соответствуют большие круговые частоты ω_k, дают пренебрежимо малый вклад в M. В этом частном случае мы можем в нашем выводе учитывать только длинные волны, для которых упругие коэффициенты с до-

статочной точностью даются выражениями (7). При этом возникает существенное упрощение: скорость распространения упругих волн не зависит от частоты. Если скорость, соответствующую ω_k, обозначить через g_k, а длину волны через λ, то

$$\omega_k = 2\pi g_k/\lambda. \tag{43}$$

Если далее направляющие косинусы нормалей к плоскостям постоянной фазы суть p, q, r, так что мы можем положить

$$p^2 + q^2 + r^2 = 1,$$

то

$$\varphi = \frac{2\pi a}{\lambda} p, \qquad \psi = \frac{2\pi b}{\lambda} q, \qquad \chi = \frac{2\pi c}{\lambda} r, \tag{44}$$

где a, b, c — грани элементарного кристаллического параллелепипеда, введенные ранее, в § 2.

Вычисление ω_k как функции φ, ψ, χ мы теперь заменили вычислением g_k как функции p, q, r. Если подставить (43) и (44) в (6), для g получится следующее уравнение:

$$\begin{vmatrix} A_0 - \rho g^2 & F_0 & E_0 \\ F_0 & B_0 - \rho g^2 & D_0 \\ E_0 & D_0 & C_0 - \rho g^2 \end{vmatrix} = 0, \tag{45}$$

где, согласно (7), A_0, ..., F_0 — следующие функции направления:

$$\begin{aligned} A_0 &= c_{11}p^2 + c_{66}q^2 + c_{55}r^2, & D_0 &= (c_{23} + c_{44})\, qr, \\ B_0 &= c_{22}q^2 + c_{44}r^2 + c_{66}p^2, & E_0 &= (c_{31} + c_{55})\, rp, \\ C_0 &= c_{33}r^2 + c_{55}p^2 + c_{44}q^2, & F_0 &= (c_{12} + c_{66})\, pq. \end{aligned} \tag{46}$$

Уравнение (45) имеет три корня, один из которых (любой) был выше обозначен g_k; ρ обозначает плотность, первоначально фигурировавшую в виде μ/abc.

После того как мы выбрали определенное значение g_k, величины $\mathfrak{A}_k$, $\mathfrak{B}_k$, $\mathfrak{C}_k$ определяются системой трех линейных уравнений, следующей из (45):

$$\begin{aligned} A_0\mathfrak{A}_k + F_0\mathfrak{B}_k + E_0\mathfrak{C}_k &= \rho g_k^2\mathfrak{A}_k, \\ F_0\mathfrak{A}_k + B_0\mathfrak{B}_k + D_0\mathfrak{C}_k &= \rho g_k^2\mathfrak{B}_k, \\ E_0\mathfrak{A}_k + D_0\mathfrak{B}_k + C_0\mathfrak{C}_k &= \rho g_k^2\mathfrak{C}_k \end{aligned} \tag{47}$$

с дополнительным условием

$$\mathfrak{A}_k^2 + \mathfrak{B}_k^2 + \mathfrak{C}_k^2 = 1/N.$$

Показатель экспоненциальной функции в (42) есть

$$\frac{h\omega_k}{2\pi kT} = \frac{hg_k}{\lambda kT} = \xi. \tag{48}$$

Введем в качестве новых переменных вместо φ, ψ, χ эту величину и две координаты на единичной сфере

$$p^2 + q^2 + r^2 = 1.$$

Легко найти элемент объема фазового пространства в этих координатах: он оказывается равным

$$\left(\frac{2\pi kT}{hg_k}\right)^3 abc\xi^2\, d\xi\, d\Omega,$$

где $d\Omega$ — элемент площади единичной сферы.

Если это выражение ввести в соотношение (42), последнее приобретает вид [3]

$$-M = \frac{N}{8\pi^2}\frac{\varkappa^2 k^2 T^2}{h\rho}\int_0^\infty \frac{\xi\, d\xi}{e^\xi - 1}\sum_k \int \frac{d\Omega}{g_k^3}\left[(\alpha-\alpha_0)^2\mathfrak{A}_k^2 + (\beta-\beta_0)^2\mathfrak{B}_k^2 + (\gamma-\gamma_0)^2\mathfrak{C}_k^2\right]. \tag{45*}$$

Поскольку мы ограничиваемся случаем низких температур, интегрирование по ξ можно распространить от 0 до ∞. При этом величины $\mathfrak{A}_k$, $\mathfrak{B}_k$, $\mathfrak{C}_k$ зависят только от координат на единичной сфере, но не от ξ, поэтому интеграл по ξ мы смогли вынести в качестве множителя за знак суммы.

Известно, что

$$\int_0^\infty \frac{\xi\, d\xi}{e^\xi - 1} = \frac{\pi^2}{6},$$

и мы можем написать вместо (45*):

$$-M = \frac{N}{48}\frac{\varkappa^2 k^2 T^2}{h\rho}\sum_k \int \frac{d\Omega}{g_k^3}\left[(\alpha-\alpha_0)^2\mathfrak{A}_k^2 + (\beta-\beta_0)^2\mathfrak{B}_k^2 + (\gamma-\gamma_0)^2\mathfrak{C}_k^2\right]. \tag{45'}$$

Отсюда получается результат:

При низких температурах в отсутствие энергии нулевых колебаний показатель экспоненциальной функции, который служит мерой температурного эффекта, пропорционален T^2.

В общем случае множитель при T^2 есть квадратичная функция

$$(\alpha - \alpha_0),\ (\beta - \beta_0),\ (\gamma - \gamma_0),$$

коэффициенты которой можно вычислить из (45′) в виде сумм по $k = 1, 2, 3$, вообще говоря, от различных средних значений:

$$\int \frac{\mathfrak{A}_k^2}{g_k^3}\, d\Omega, \qquad \int \frac{\mathfrak{B}_k^2}{g_k^3}\, d\Omega, \qquad \int \frac{\mathfrak{C}_k^2}{g_k^3}\, d\Omega.$$

Выше было показано, однако, что для регулярных кристаллов эти средние значения должны быть равны друг другу. Стало быть, каждое из них можно записать в виде

$$\frac{1}{3}\int\frac{1}{g_k^3}(\mathfrak{A}_k^2+\mathfrak{B}_k^2+\mathfrak{C}_k^2)\,d\Omega,$$

что с учетом (14) просто переходит в

$$\frac{1}{3N}\sum_k\int\frac{d\Omega}{g_k^3}.$$

Вместо формулы (45′) для M теперь получается выражение

$$-M=\frac{1}{144}\frac{\varkappa^2k^2T^2}{h\rho}[(\alpha-\alpha_0)^2+(\beta-\beta_0)^2+(\gamma-\gamma_0)^2]\sum_k\int\frac{d\Omega}{g_k^3},\qquad(46^*)$$

которое, если ввести угол ϑ между направлением наблюдения и направлением падения, приобретает простой вид:

$$-M=\frac{1}{72}\frac{\varkappa^2k^2T^2}{h\rho}(1-\cos\vartheta)\sum_k\int\frac{d\Omega}{g_k^3}.\qquad(46'^*)$$

Структура этого выражения, разумеется, соответствует структуре, приведенной в конце предыдущего раздела. Сумма $\sum\limits_k$ появляется в теории удельных теплоемкостей при низких температурах. Согласно расчету Борна и фон Кармана [6] коэффициента в законе T^3 для регулярных кристаллов, мы имеем

$$C=\frac{4\pi^4}{15}\frac{k^4T^3}{\rho h^3}\sum_k\int\frac{d\Omega}{g_k^3},\qquad(47^*)$$

где C — удельная теплоемкость (количество тепла на один грамм). Комбинируя две формулы, (46′) и (47*), мы получаем окончательно

$$-M=\frac{5}{96\pi^4}\frac{\varkappa^2h^2}{k^2}\frac{C}{T}(1-\cos\vartheta).\qquad(48^*)$$

Из этого выражения можно рассчитать температурный эффект при низких температурах из наблюдаемого значения удельной теплоемкости, независимо от упругих измерений.

Как ясно видно из соотношения (48) с учетом закона T^3 для удельной теплоемкости, M, а значит, и температурный эффект полностью исчезают при низких температурах, если энергия нулевых колебаний отсутствует. При $T=0$ рассеянное излучение, которое в предыдущем параграфе обозначалось Z, исчезает для всех направлений наблюдения, в то время как уменьшение интенсивности интерференционной картины с ростом угла ϑ между направлением падения и направлением наблюдения уже не следует

экспоненциальному закону. При наличии энергии нулевых колебаний мы получаем другую картину. В этом случае для M справедливо не выражение (30), а выражение (34) и для всех температур M оказывается больше по сравнению со значением, приведенным выше, на величину, не зависящую от температуры:

$$\Delta M = S \sum_k \frac{\varkappa^2}{4\mu\omega_k^2} \frac{h\omega_k}{2\pi} \left[(\alpha-\alpha_0)^2 \mathfrak{A}_k^2 + (\beta-\beta_0)^2 \mathfrak{B}_k^2 + (\gamma-\gamma_0)^2 \mathfrak{C}_k^2\right]. \quad (49)$$

Как и выше, это выражение можно также преобразовать к виду

$$\Delta M = \frac{1}{4} \frac{N}{(2\pi)^3} \int\int\int d\varphi\, d\psi\, d\chi \sum_k \frac{\varkappa^2}{\mu\omega_k^2} \frac{h\omega_k}{2\pi} \times$$
$$\times \left[(\alpha-\alpha_0)^2 \mathfrak{A}_k^2 + (\beta-\beta_0)^2 \mathfrak{B}_k^2 + (\gamma-\gamma_0)^2 \mathfrak{C}_k^2\right]. \quad (49')$$

Выкладки, которые надо проделать, чтобы получить ΔM из формулы (49′), разумеется, полностью определены. Для всех точек φ, ψ, χ фазового пространства нужно вычислить из уравнений (6) три корня ω_k и соответствующие им константы $\mathfrak{A}_k$, $\mathfrak{B}_k$, $\mathfrak{C}_k$, а затем проинтегрировать по фазовому пространству. Проделать это строго не просто очень трудно, а по существу невозможно количественно, поскольку для этого все величины A, ..., F в соотношениях (7) следовало бы знать как функции φ, ψ, χ с большей точностью, чем это могут дать упругие измерения. Весьма важно, что в (49′) вклад от высоких частот не обрезается функцией Планка, как это было при расчете, проделанном выше в данном параграфе. Однако нам нужно знать численное значение величины ΔM, которое существенно для обсуждения вопроса об энергии нулевых колебаний. Может быть допустимо поэтому использовать приближенный метод, который оказался плодотворным при расчете удельной теплоемкости.

Если ограничиться регулярной кристаллической системой, то, как мы уже установили, множители при

$$(\alpha-\alpha_0)^2,\ (\beta-\beta_0)^2,\ (\gamma-\gamma_0)^2,$$

фигурирующие в (49′), равны друг другу. Поэтому для каждого из этих множителей можно написать выражение

$$\frac{1}{12} \frac{N}{(2\pi)^3} \int\int\int d\varphi\, d\psi\, d\chi \sum_k \frac{\varkappa^2}{\mu\omega_k^2} \frac{h\omega_k}{2\pi} \left(\mathfrak{A}_k^2 + \mathfrak{B}_k^2 + \mathfrak{C}_k^2\right).$$

Вводя угол ϑ, определенный выше, мы имеем с учетом (14)

$$\Delta M = \frac{1}{96\pi^4}(1-\cos\vartheta) \int\int\int d\varphi\, d\psi\, d\chi \sum_k \frac{\varkappa^2 h}{\mu\omega_k}, \quad (50)$$

или

$$\Delta M = \frac{1}{96\pi^4}(1-\cos\vartheta) \frac{\varkappa^2 h}{\mu} \sum_k \int\int\int \frac{d\varphi\, d\psi\, d\chi}{\omega_k}. \quad (50')$$

До сих пор наш расчет был строгим. Введем теперь вместо φ, ψ, χ новые переменные, ω_k и два угла на единичной сфере и заменим с учетом соотношения (44) $d\varphi d\psi d\chi$ выражением

$$\frac{a^3}{g_k^3}\omega^2\,d\omega\,d\Omega,$$

где $d\Omega$ обозначает элемент телесного угла, а скорость распространения g_k считается — и это есть наше приближение — не зависящей от частоты и направления распространения. Будем теперь считать, как и в теории удельной теплоемкости, что у ω существует максимальное значение ω_{max} и что нам нужно интегрировать по внутренности сферы от $\omega = 0$ до ω_{max};[7] тогда

$$\Delta M = \frac{1}{48\pi^3}(1-\cos\vartheta)\frac{\varkappa^2 h}{\rho}\omega_{max}^2\sum\frac{1}{g_k}. \qquad (51)$$

Для изотропного тела, для которого существует по крайней мере независимость g_k от направления распространения, сумму можно вычислить в виде

$$\sum\frac{1}{g_k^3} = \frac{1}{g_l^3} + \frac{2}{g_t^3}$$

с помощью наблюдаемых или вычисленных скоростей распространения g_l и g_t соответственно продольных и поперечных волн. Или же соотношение (51) можно связать с ранее (см. [3]) введенной характеристической температурой

$$\Theta = h\omega_{max}/2\pi k. \qquad (52)$$

Ранее было показано, что для объема V, содержащего N атомов, справедливо соотношение

$$3N = \frac{V}{6\pi^2}\omega_{max}^3\left(\frac{1}{g_l^3}+\frac{2}{g_t^3}\right) = \frac{V}{6\pi^2}\omega_{max}^3\sum\frac{1}{g_k^3}, \qquad (52')$$

так что, вводя объем, приходящийся на один атом, V/N, и характеристическую температуру, мы получаем из (51)

$$\Delta M = \frac{3}{16\pi^2}(1-\cos\vartheta)\frac{N}{V}\frac{\varkappa^2 h^2}{\rho k}\frac{1}{\Theta}. \qquad (53)$$

Вводя число Авогадро N (число атомов в A граммах вещества, где A — атомный вес), мы можем написать для одноатомных тел

$$\Delta M = \frac{3}{16\pi^2}\frac{\varkappa^2 h^2}{k}\frac{N}{A\Theta}(1-\cos\vartheta). \qquad (53')$$

[7] Таким путем Борн и фон Карман [6] совершили переход от своей теории к формуле для удельной теплоемкости, выведенной мной.

В то время как в отсутствие энергии нулевых колебаний температурный эффект исчезает при $T = 0$, в противоположном случае функция, зависящая от температуры, стремится к $e^{-\Delta M}$ — величине, которая при определенных обстоятельствах может быть вполне заметна на опыте, как показывает численный анализ в § 8.

§ 7. Приближенная формула для температурной функции, справедливая при всех температурах

Как известно из теории удельных теплоемкостей и как было показано для нашего случая в предыдущем параграфе, точный расчет нельзя провести до конца. С другой стороны, исследования, относящиеся к моей приближенной теории удельной теплоемкости, показали, что для одноатомных тел и таких тел, как, например, KCl, которые нужно рассматривать аналогичным образом, имеются лишь незначительные различия между теоретическим и экспериментальным ходом кривых для удельной теплоемкости как функции температуры. Поэтому напрашивается мысль вывести и в данном случае простую приближенную формулу для тех же самых случаев, которые описывали бы насколько возможно точно наблюдаемые явления.

Ниже мы постараемся это сделать: такая формула может оказаться путеводной для анализа экспериментов по наблюдению данных явлений. Кристалл, к которому относится наш расчет, будем считать регулярным. Далее, не будем пока учитывать энергии нулевых колебаний. Для этого случая с учетом общего результата, полученного в конце § 5, и вспоминая формулу (14), мы можем написать для M, в соответствии с (42),

$$-M = \frac{1}{3}\frac{1}{(2\pi)^3}(1-\cos\vartheta)\sum_k \int\int\int d\varphi\, d\psi\, d\chi \frac{\varkappa^2}{\mu\omega_k^2} \frac{\frac{h\omega_k}{2\pi}}{\exp\left(\frac{h\omega_k}{2\pi kT}\right)-1}, \quad (54)$$

если опять ввести, как в § 6, угол ϑ между направлением наблюдения и направлением падения. Пусть в этом приближении скорость распространения g_k считается постоянной. Вместо переменных φ, ψ, χ введем в качестве новых переменных величину

$$\xi = h\omega_k/2\pi kT \quad (55)$$

и две координаты на единичной сфере, используя соотношения (43) и (44). Тогда вместо (54) мы имеем в обозначениях § 6:

$$-M = \frac{1}{12\pi^2}(1-\cos\vartheta)\frac{\varkappa^2 k^2 T^2}{h\rho}\sum_k \int\int\int \frac{\xi\, d\xi}{e^{\xi}-1}\frac{d\Omega}{g_k^3}.$$

Будем интегрировать по ξ от 0 до максимального значения x, соответствующего максимальной предельной частоте упругого спектра, ко-

торое мы положим равным Θ/T, введя вышеупомянутую характеристическую температуру Θ. Далее, интеграл по единичной сфере вычисляется так, как он вычислялся бы для изотропного тела, для которого

$$\int\int \frac{d\Omega}{g_k^3} = 4\pi\left(\frac{1}{g_l^3} + \frac{2}{g_t^3}\right).$$

Тогда для M мы находим

$$-M = \frac{1}{3\pi}(1-\cos\vartheta)\frac{\varkappa^2 k^2 T^2}{h\rho}\left(\frac{1}{g_l^3} + \frac{2}{g_t^3}\right)\int\limits_0^{x=\Theta/T} \frac{\xi\, d\xi}{e^\xi - 1}. \tag{56}$$

Сумму обратных кубов скоростей распространения можно, в соответствии с (52) и (52′), также выразить через Θ. Если это сделать, (56) можно переписать в виде

$$-M = \frac{3}{4\pi^2}\frac{\varkappa^2 h^2}{\mu k\Theta}(1-\cos\vartheta)\frac{1}{x^2}\int\limits_0^x \frac{\xi\, d\xi}{e^\xi - 1}, \tag{56′}$$

где μ обозначает массу атомов соответствующего вещества. Вводя атомный вес A и число атомов в A граммах вещества N, мы можем переписать (56′) в виде

$$-M = \frac{3}{4\pi^2}\frac{\varkappa^2 h^2}{k}\frac{N}{A\Theta}(1-\cos\vartheta)\frac{1}{x^2}\int\limits_0^x \frac{\xi\, d\xi}{e^\xi - 1}. \tag{56″}$$

Таким образом, мы получили выражение для M, пригодное во всем интервале температур.

В следующем параграфе мы представим детальный численный анализ этой формулы. Здесь же мы можем рассмотреть только два предельных случая: $T \ll \Theta$ и $T \gg \Theta$.

а) $T \ll \Theta$. В этом случае $x = \Theta/T \gg 1$, верхний предел интеграла можно положить равным ∞, и мы находим

$$\int\limits_0 \frac{\xi\, d\xi}{e^\xi - 1} = \int\limits_0^\infty \frac{\xi\, d\xi}{e^\xi - 1} = \int\limits_0^\infty \xi\,(e^{-\xi} + e^{-2\xi} + e^{-3\xi} + \ldots)\, d\xi =$$

$$= 1 + \frac{1}{4} + \frac{1}{9} + \frac{1}{16} + \ldots = \frac{\pi^2}{6}.$$

Если, далее, заменить $1/x^2$ на T^2/Θ^2, то, например, выражение (56′) принимает вид

$$-M = \frac{1}{8}\frac{\varkappa^2 h^2}{\mu k\Theta^2}(1-\cos\vartheta)\,T^2. \tag{57}$$

Мы опять получили результат, сформулированный ранее, в § 6, для низких температур: что $-M$ пропорционально квадрату абсолютной температуры.[8]

б) $T \gg \Theta$. В этом случае $x = \Theta/T \ll 1$, и интеграл в (56′) приближенно равен

$$\int_0^x \frac{\xi\, d\xi}{e^\xi - 1} = \int_0^x \frac{\xi\, d\xi}{\xi} = x.$$

Отсюда (56′) приобретает вид

$$-M = \frac{3}{4\pi^2} \frac{\varkappa^2 h^2}{\mu k \Theta^2} (1 - \cos\vartheta)\, T. \tag{58}$$

Вышеизложенная приближенная теория также давала эту температурную зависимость. Единственное отличие состоит в том, что теперь нам не нужно вводить действующую на атом «квазиупругую силу» f, известную лишь приближенно. Эту мысль можно выразить и так: соотношение (58) определяет введенную выше квазиупругую силу f. А именно: в приближенной теории мы нашли

$$-M = 2\, \frac{\varkappa^2 k}{f} (1 - \cos\vartheta)\, T.$$

Сравнение с (58) дает для определения f:

$$f = \frac{4\pi^2}{3} \frac{\mu k^2 \Theta^2}{h^2}.$$

С учетом определения Θ

$$\Theta = h\nu_{\max}/k,$$

в котором фигурирует предельная частота упругого спектра, мы можем также написать

$$\frac{f}{\mu} = \frac{2}{3} 4\pi^2 \nu_{\max}^2$$

и сформулировать окончательный результат следующим образом:

Настоящая улучшенная теория дает в пределе высоких температур тот же самый результат, что и прежняя теория, не учитывавшая взаимодействия между атомами; в последней теории в качестве «частоты колебаний атомов» нужно подставить величину, равную максимальной частоте упругого спектра, умноженной на $\sqrt{2/3}$.

---

[8] Тождественность этого соотношения и (48*) следует немедленно, если подставить в качестве C формулу, справедливую при низких температурах: $C = \frac{12\pi^4}{5} \frac{k}{\mu} \frac{T^3}{\Theta^3}$.

Случай, когда энергия нулевых колебаний существует, можно рассмотреть без дополнительных вычислений: изменение ΔM величины M, возникающее при учете этого условия, было уже вычислено в предыдущем параграфе. Вместо (56′) мы теперь получаем с учетом (53) и (53′):

$$-M = \frac{3}{4\pi^2}\frac{\varkappa^2 h^2}{\mu k \Theta}(1-\cos\vartheta)\left(\frac{1}{4}+\frac{1}{x^2}\int\limits_0^x \frac{\xi\, d\xi}{e^\xi - 1}\right). \tag{59}$$

Таким образом, и в этом случае получено выражение, справедливое при любой температуре. Сформулированная выше теорема не нуждается в изменениях. Однако температуры, заслуживающие названия «высоких», теперь гораздо выше, чем для энергии нулевых колебаний, равной нулю.

§ 8. Численный анализ и графическое представление

Температурная зависимость M определяется интегралом в (56′) и (59). Запишем его в виде

$$\frac{1}{x^2}\int\limits_0^x \frac{\xi\, d\xi}{e^\xi - 1} = \frac{\Phi(x)}{x}.$$

Разложение функции $\Phi(x)$ соответственно для малых и больших x имеет следующий вид: [9]

$$\Phi(x) = 1 - \frac{x}{4} + \frac{B_1}{3!}x^2 - \frac{B_2}{5!}x^4 + \frac{B_3}{7!}x^6 - \ldots =$$

$$= 1 - \frac{x}{4} + \frac{x^2}{36} - \frac{x^4}{3600} + \frac{x^6}{211\,680} - \frac{x^8}{10\,886\,400} + \ldots, \tag{60}$$

$$\Phi(x) = \frac{\pi^2}{6}\frac{1}{x} - e^{-x}\left(1+\frac{1}{x}\right) - e^{-2x}\left(\frac{1}{2}+\frac{1}{4x}\right) - e^{-3x}\left(\frac{1}{3}+\frac{1}{9x}\right) - \ldots \tag{60′}$$

Если в разложении (60) ограничиться третьим членом, ошибка при $x = 2$ составляет меньше 1 %; то же самое справедливо для (60′), начиная с x чуть больше двух. Эти ряды аналогичны тем, что получались ранее при разложении функций, фигурировавшей в теории удельной теплоемкости. С помощью (60) и (60′) была вычислена таблица для $\Phi(x)$ (см. таблицу).

Температурная зависимость определяется функциями Φ/x и $1/4 + \Phi/x$ (ср. выражения (62) и (62′) соответственно). Для наглядности на рис. 3 приведены графики обеих функций в зависимости от переменной

[9] B_1, B_2, B_3, ... обозначают числа Бернулли.

x	$\Phi(x)$	x	$\Phi(x)$	x	$\Phi(x)$	x	$\Phi(x)$
0	1	1.2	0.740	3	0.483	9	0.183
0.2	0.951	1.4	0.704	4	0.388	10	0.164
0.4	0.904	1.6	0.669	5	0.321	12	0.137
0.6	0.860	1.8	0.637	6	0.271	14	0.114
0.8	0.818	2.0	0.607	7	0.234	16	0.103
1.0	0.778	2.5	0.540	8	0.205	20	0.0822

$1/x = T/\Theta$. Они лежат соответственно между парами предельных функций

$$\frac{\Phi}{x} = \frac{\pi^2}{6}\frac{T^2}{\Theta^2} \quad \text{и} \quad \frac{\Phi}{x} = \frac{T}{\Theta} - \frac{1}{4}$$

и

$$\frac{1}{4} + \frac{\Phi}{x} = \frac{1}{4} + \frac{\pi^2}{6}\frac{T^2}{\Theta^2} \quad \text{и} \quad \frac{1}{4} + \frac{\Phi}{x} = \frac{T}{\Theta},$$

изображенных на графике штриховыми линиями.

Легко видеть, что низкотемпературное приближение пригодно вплоть до $T/\Theta = 1/8$, а высокотемпературное — от $T/\Theta = 1.6$ с ошибкой, не превышающей 1 %. Если же довольствоваться точностью в 10 %, области применимости приближенных выражений простираются от $T/\Theta = 0$ до $T/\Theta = 1/5.5$ и от $T/\Theta = 1/1.2$ до $T/\Theta = \infty$.

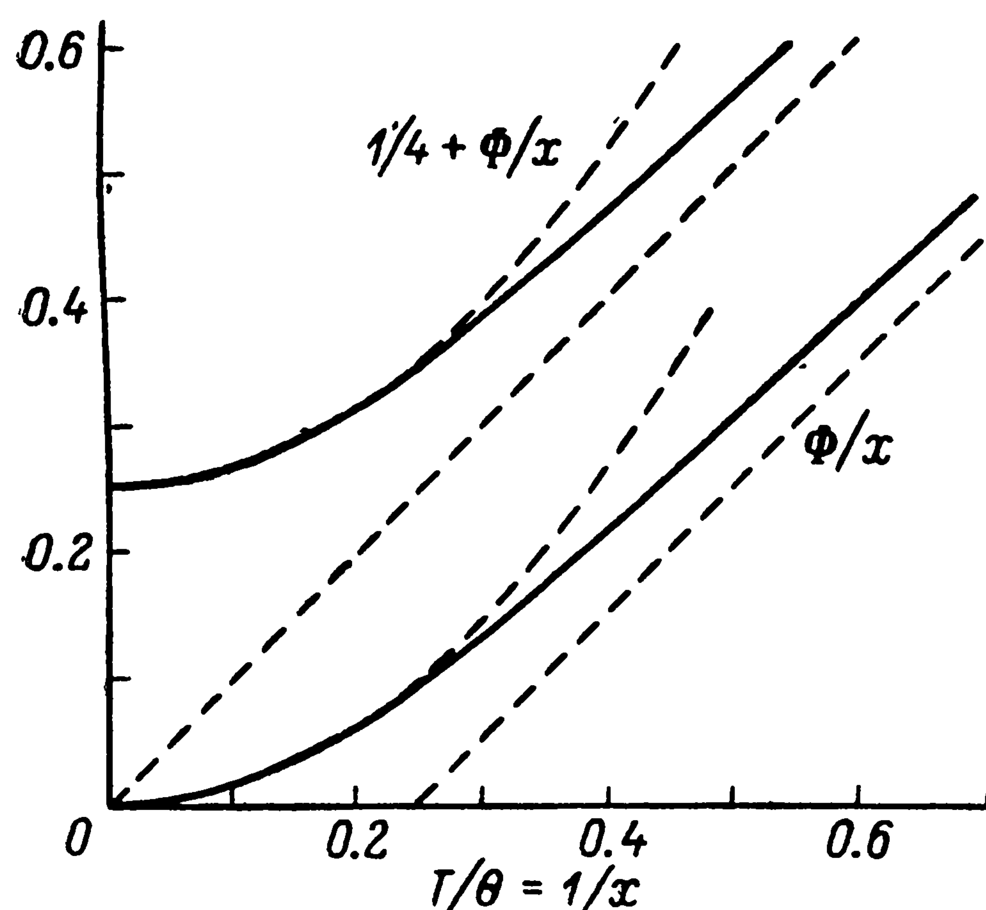


Рис. 3.

Обозначим через P безразмерное число, определяющее абсолютную величину температурного эффекта в рентгеновской интерференционной картине. Тогда из (56′) или (56″) и (59) мы имеем

$$P = \frac{1}{4\pi^2}\frac{\varkappa^2 h^2}{\mu k \Theta} = \frac{3}{4\pi^2}\frac{Nh^2}{k}\frac{\varkappa^2}{A\Theta}, \qquad (61)$$

где $\varkappa$ обозначает обратную длину волны рентгеновских лучей, умноженную на 2π, h и k — известные универсальные постоянные, Θ — температура, характеризующая ход удельной теплоемкости, μ — масса атома, A — определенный обычным образом атомный вес и N — универсальное число атомов в A граммах вещества. Если ввести длину волны λ

и положить, согласно Планку, $N = 6.20 \cdot 10^{23}$, $k = 1.34 \cdot 10^{-16}$ эрг, $h = 6.41 \cdot 10^{-27}$ эрг·с, P определяется по формуле

$$P = \frac{0.571 \cdot 10^{-12}}{A\Theta\lambda^2}, \tag{61'}$$

где λ дано в сантиметрах.

Мы можем записать в следующем виде показатель экспоненциальной функции, определяющей температурный ход интенсивности и обозначенный нами ранее через M:

а) энергия нулевых колебаний отсутствует:

$$M = -P\,(1 - \cos\vartheta)\,\frac{\Phi(x)}{x}, \tag{62}$$

б) имеется энергия нулевых колебаний:

$$M = -P\,(1 - \cos\vartheta)\left[\frac{1}{4} + \frac{\Phi(x)}{x}\right], \tag{62'}$$

где P — число, определенное выше, Φ — функция от $x = \Theta/T$, рассмотренная в начале данного параграфа, а ϑ — угол между направлением наблюдения и направлением падения.

Вспомним в связи с § 5, что рассеянная интенсивность пропорциональна

$$N\,(1 - e^M), \tag{63}$$

в то время как интерференционная интенсивность измеряется величиной

$$e^M L, \tag{63'}$$

где L обозначает определенное там выражение, полученное Лауэ, а N — число атомов, подверженных действию излучения.

В качестве первого примера возьмем алмаз — его своеобразное поведение на опыте послужило толчком к развитию теории. В этом случае $A = 12$, $\Theta = 1830$, и для $\lambda = 10^{-8}$ см (ср. с (61')) мы имеем

$$P = 0.26.$$

Для $\lambda = 5 \cdot 10^{-9}$ см P становится в 4 раза больше:

$$P = 1.04.$$

Показатель температурной функции M теперь легко вычислить с помощью таблицы для $\Phi(x)$ из формулы (62) или (62') для любой температуры T и любого угла ϑ. После вычисления e^M получаются выражения (63) и (63'), которые характеризуют ход интенсивности рассеяния и интерференции соответственно.

Расчеты производились для двух длин волн: $\lambda = 7.1 \cdot 10^{-9}$ см и $\lambda = 3.5 \cdot 10^{-9}$ см; результаты показаны на рис. 4 и 5.

На каждом графике вдоль оси абсцисс отложены значения ϑ от 0 до π, а вдоль оси ординат — величина e^M для температур $T = 0$, 300, 600, 900, 1200 К. Графики *а* относятся к случаю энергии нулевых колебаний,

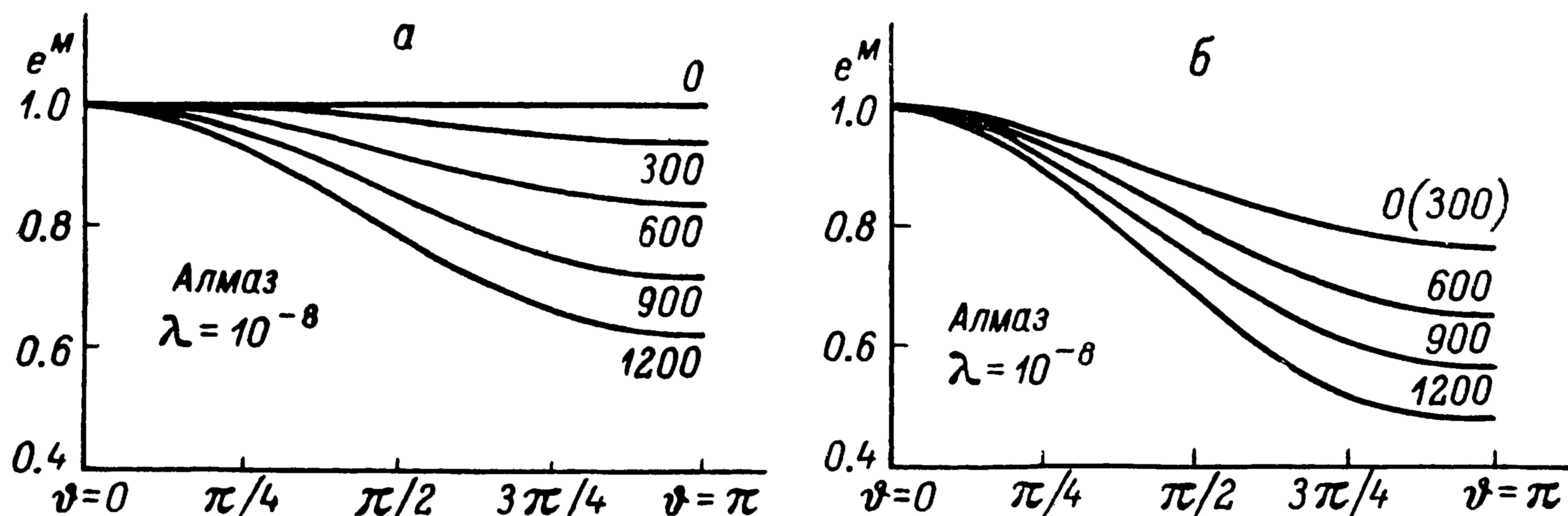


Рис. 4.

равной нулю, а *б* — к случаю конечной энергии нулевых колебаний (62′). Для рис. 4, *а* и *б* $\lambda = 7.1 \cdot 10^{-9}$ см, для рис. 5, *а* и *б* $\lambda = 3.5 \times 10^{-9}$ см. Цифры у кривых обозначают температуру, для которой рассчитывалась данная кривая.

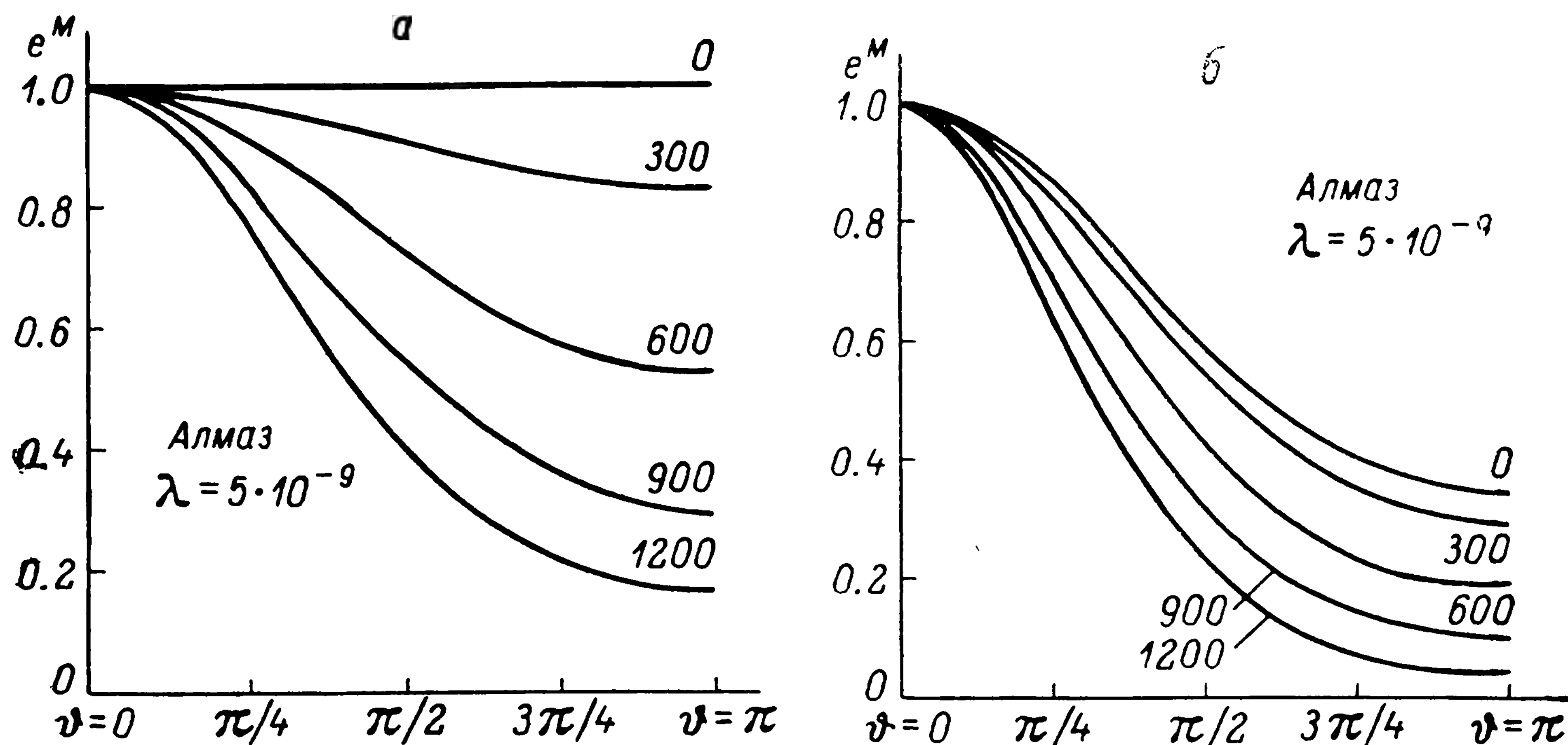


Рис. 5.

Ординаты кривых измеряют уменьшение интенсивности интерференционной картины. Расстояние по вертикали между кривыми и верхней горизонтальной линией с ординатой 1 пропорционально интенсивности рассеяния (для той же самой длины волны), которая меняется благодаря тепловому движению.[10]

[10] При подгонке, необходимой для определения истинной интенсивности, фактически наблюдающейся на опыте, нужно иметь в виду пункт 2 заключения.

В целом кривые иллюстрируют большую роль энергии нулевых колебаний, если наблюдения производятся для достаточно коротких волн. В то время как кривые, соответствующие $T = 0$ на рис. 4, *а* и 5, *а*, совпадают с горизонтальной прямой с ординатой 1, дело обстоит совсем иначе в случае отличной от нуля энергии нулевых колебаний. Как видно на рис. 4, *б* и 5, *б*, предельные кривые для $T = 0$ существенно отклоняются от вышеупомянутых горизонтальных линий, особенно для длины волны $3.5 \cdot 10^{-9}$ см. Для более коротких длин волн различие было бы еще больше.

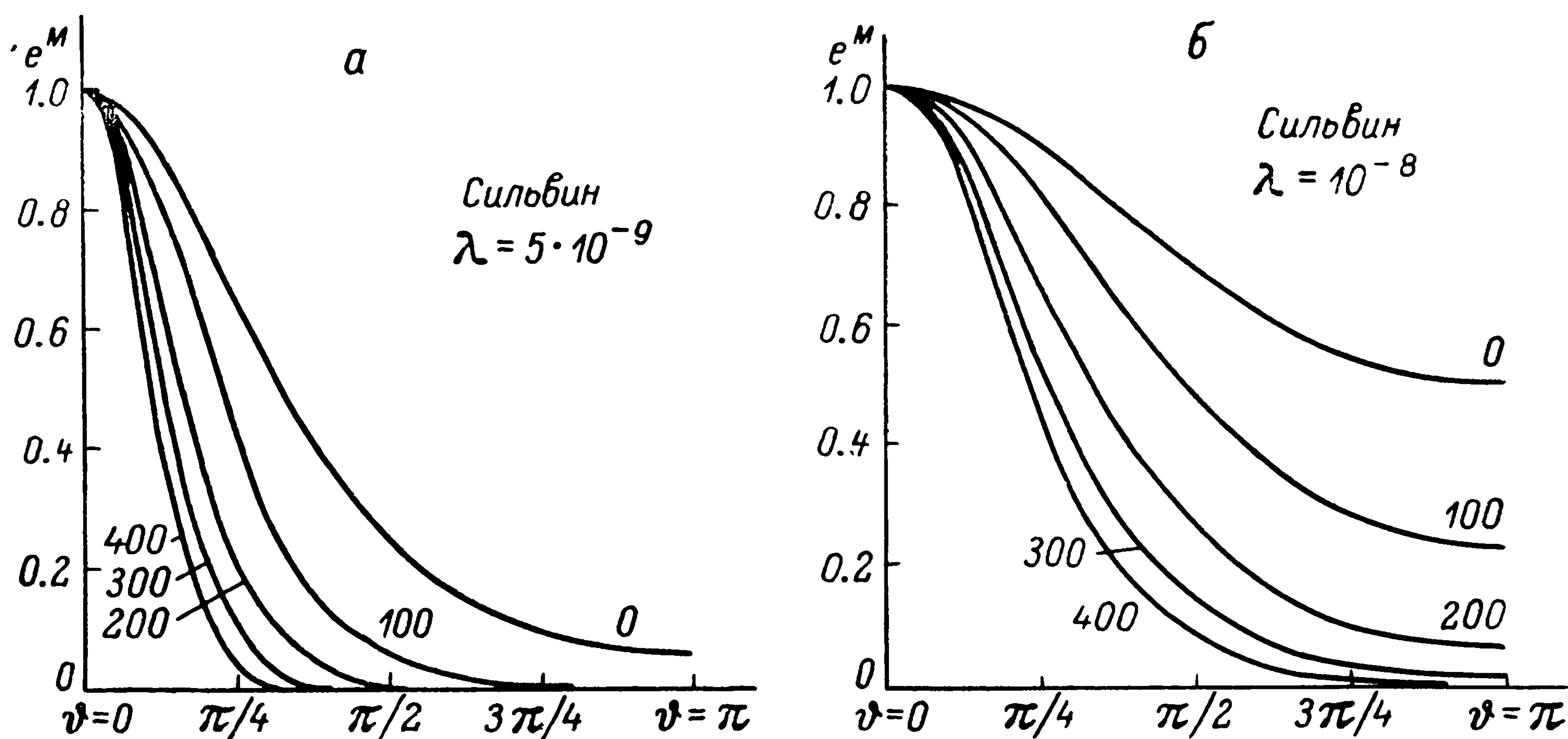


Рис. 6.

Чтобы подчеркнуть особые свойства алмаза, тот же самый расчет был проделан для сильвина (рис. 6 и 7).[11] В этом случае весьма хорошее описание кривой для удельной теплоемкости дает моя формула с $\Theta = 219$ К. Было принято это значение Θ; далее, мы положили $A = 37$ (среднее значение между 39 для К и 35 для Cl). Кривые были рассчитаны опять для $\lambda = 7.1 \cdot 10^{-9}$ см и $\lambda = 3.5 \cdot 10^{-9}$ см при энергии нулевых колебаний, равной нулю (рис. 6, *а* и 7, *а*) и конечной величине (рис. 6, *б* и 7, *б*).

Здесь различие между двумя концепциями в отношении предельной кривой при $T = 0$ проявляется даже более отчетливо, чем для алмаза. Так же ясно видна бóльшая амплитуда теплового движения. Соответственно мы видим большие изменения с температурой ниже средней комнатной температуры, в то время как для алмаза нет большой разницы между $T = 0$ и $T = 300$ К. Поэтому мы в данном случае построили кривые для $T = 0$, 100, 200, 300, 400 К. Можно далее отметить, что для сильвина и равной нулю энергии нулевых колебаний быстрое из-

[11] Сильвин был выбран потому, что, весьма вероятно, это вещество можно рассматривать как одноатомное.

менение кривой интенсивности начинается не ранее, чем примерно при $T = 100$ К. Поэтому на рис. 7, *а* мы также привели кривую для промежуточной температуры $T = 50$ К.

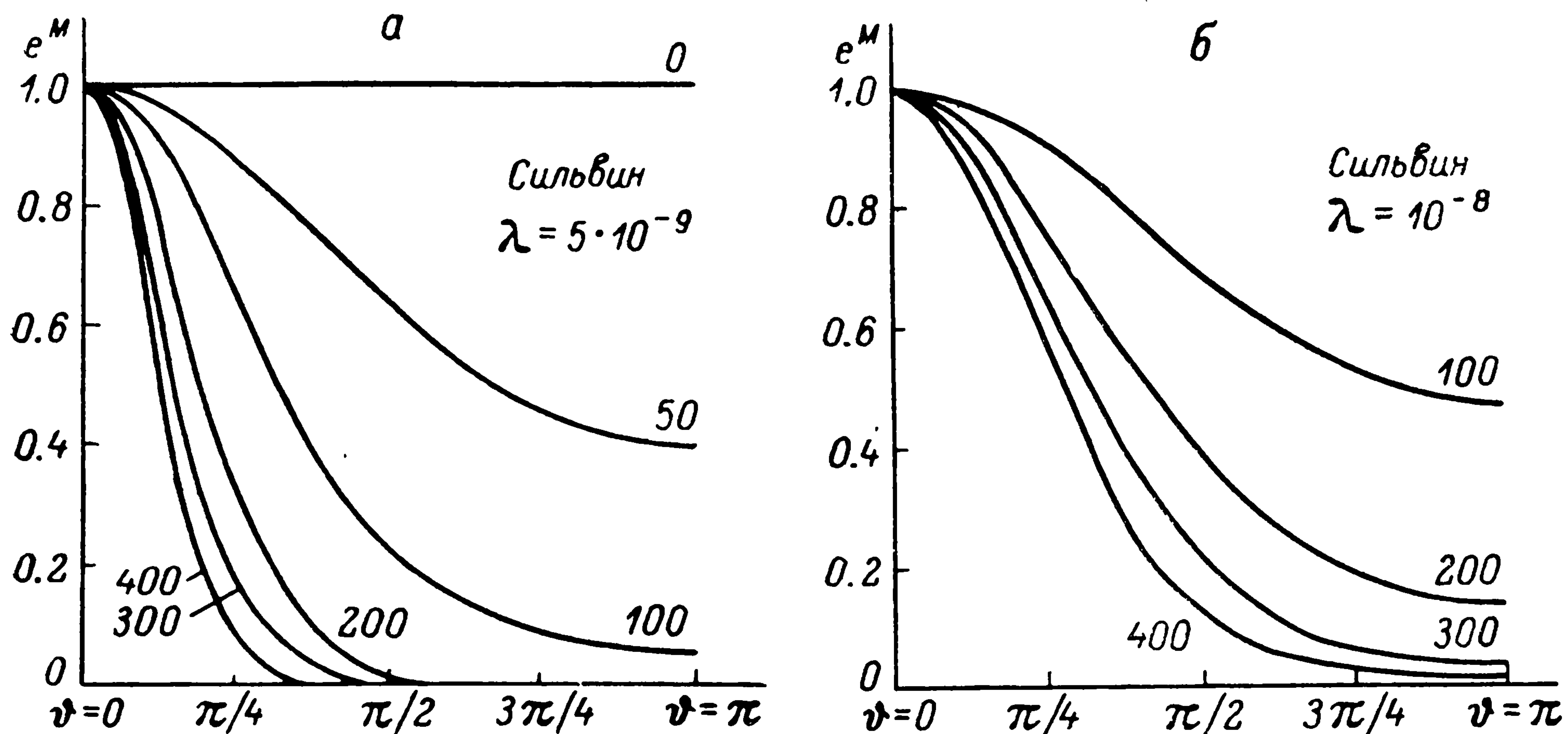


Рис. 7.

Кривые, как мы видим, определенно свидетельствуют — если считать предлагаемую теорию по крайней мере приближенно правильной, — что путем измерения распределения интенсивности как функции температуры можно прийти к определенному заключению в пользу или против гипотезы об энергии нулевых колебаний.

Поскольку, к сожалению, соответствующие данные в настоящее время отсутствуют, я должен воздержаться от каких-либо заключений относительно возможных результатов таких исследований.

Заключение [12]

1. Тепловое движение атомов существенно влияет на интерференционные явления с рентгеновскими лучами.

2. Оно не влияет на остроту интерференционных максимумов, однако влияет на их интенсивность, так же как и на ее пространственное распределение.

3. Вследствие теплового движения интерференционная интенсивность падает экспоненциально:

а) с увеличением угла между направлением падения и направлением наблюдения;

б) с ростом температуры;

в) с уменьшением длины волны.

[12] Обратите внимание на ограничения, сформулированные в примечании на с. 19.

4. Показатель вышеупомянутой экспоненциальной функции в отсутствие энергии нулевых колебаний обращается в нуль при $T = 0$; он остается конечным и имеет заметную величину, если энергия нулевых колебаний существует.

5. Показатель всегда обратно пропорционален квадрату длины волны.

6. Интерференция всегда сопровождается рассеянием, которое имеет наивысшую интенсивность там, где у интерференции наинизшая, и наоборот.

7. Ход явления может быть приближенно предсказан расчетами, если имеются данные относительно поведения удельной теплоемкости как функции температуры.

8. В этом приближении имеет место закон, аналогичный тому, что определяет поведение удельной теплоемкости одноатомных тел. Согласно ему, и в данном случае зависимость от температуры определяется отношением характеристической температуры Θ к температуре наблюдения.

Примечание при корректуре (26 ноября 1913 г.)

1. А. Зоммерфельд информировал меня о варианте изложенной выше теории, который позволяет очень просто рассмотреть пространственное распределение температурного эффекта в местах интерференционной картины.

Мы нашли, что, например, для равной нулю энергии нулевых колебаний температурный эффект измеряется экспоненциальной функцией с показателем M. Если ввести направляющие косинусы

$$\alpha_0, \beta_0, \gamma_0, \alpha, \beta, \gamma$$

и воспользоваться (62) или (61), его можно записать в виде[*]

$$M = -\frac{3h^2}{2\mu k T \lambda^2} \frac{\Phi(x)}{x} [(\alpha - \alpha_0)^2 + (\beta - \beta_0)^2 + (\gamma - \gamma_0)^2]. \qquad (63'')$$

Однако, согласно основным формулам теории Лауэ, в точке интерференционного максимума, где

$$\alpha - \alpha_0 = h_1 \frac{\lambda}{a}, \qquad \beta - \beta_0 = h_2 \frac{\lambda}{a}, \qquad \gamma - \gamma_0 = h_3 \frac{\lambda}{a}, \qquad (64)$$

для регулярной системы при любом направлении падения мы можем написать также следующее выражение:

$$M = -\frac{3h^2}{3\mu k \Theta a^2} \frac{\Phi(x)}{x} (h_1^2 + h_2^2 + h_3^2). \qquad (63''')$$

Оно уже не содержит длины волны как таковой, а только целые числа h_1, h_2, h_3, характеризующие интерференционный максимум.

Как многократно подчеркивалось, наше начальное выражение (63) для M относится к определенной длине волны и сравнивает температурные эффекты для различных направлений ϑ, в которых могут наблюдаться соответствующие длины волн. На фотографиях Лауэ длины волн разные для различных максимумов; выражение (63'), однако, позволяет сравнивать простым путем максимумы для различных длин волн.

Согласно воззрениям Брэгга, интерференционный максимум h_1, h_2, h_3 можно описать как отражения от кристаллографической плоскости с индексами, относящимися как $h_1 : h_2 : h_3$. Такая плоскость тем реже заполнена атомами, чем больше сумма квадратов ее индексов. Таким образом, уравнение (63'') гласит, что температурное уменьшение интенсивности интерференционных максимумов тем существеннее, чем меньше заполнена атомами отражающая плоскость.

2. Пока статья печаталась, Х. А. Лоренц прислал мне письмо с несколькими замечаниями, относящимися к расчету фактически наблюдаемой интенсивности интерференционных максимумов. Эти замечания следует принять во внимание, если предстоит на основании экспериментальных данных сделать выбор между двумя гипотезами Планка, как это объяснялось выше.

На самом деле на опыте мы не имеем дела ни с абсолютно монохроматическим излучением, ни с определенным направлением падения. В определенном направлении наблюдения, следовательно, собирается энергия от различных длин волн и от разных направлений падения.

Пренебрежем для начала тепловым эффектом и вычислим с помощью формулы (3) интенсивность вторичного излучения для волн, падающих в телесном угле $d\Omega_0$ и занимающих спектральный интервал $d\varkappa$. Если ради простоты ограничиться рассмотрением регулярной кристаллической системы, для интенсивности получаются выражения

$$\frac{A}{r^2}\, d\Omega_0\, dx \sum\sum \exp\{i\varkappa a\,[(\alpha-\alpha_0)(n_1-n_1')+(\beta-\beta_0)(n_2-n_2')+$$
$$+(\gamma-\gamma_0)(n_3-n_3')]\}. \qquad (64')$$

Пусть α_0, β_0, γ_0, α, β, γ и $\varkappa$ выбраны таким образом, что условия Лауэ удовлетворяются для точки с характеристическими числами h_1, h_2, h_3. Если затем α_0 β_0, γ_0 слегка меняются, эти изменения могут быть измерены тремя числами ε_1, ε_2, ε_3, которые вводятся с помощью соотношений

$$\varkappa a(\alpha-\alpha_0)=h_1 2\pi+\varepsilon_1,\quad \varkappa a(\beta-\beta_0)=h_2 2\pi+\varepsilon_2,\quad \varkappa a(\gamma-\gamma_0)=$$
$$=h_3 2\pi+\varepsilon_3.$$

Фактически наблюдаемая интенсивность получается суммированием по конечному интервалу $d\Omega_0\, d\varkappa$. Вспоминая, что в новых координатах ε_1, ε_2, ε_3 соответствующий элемент области интегрирования принимает значение

$$\frac{1}{\varkappa^2 a^2}\,\frac{2}{(\alpha-\alpha_0)^2+(\beta-\beta_0)^2+(\gamma-\gamma_0)^2}\, d\varepsilon_1\, d\varepsilon_2\, d\varepsilon_3,$$

мы можем записать интегрируемое выражение в виде

$$\frac{A^2}{r^2}\frac{1}{\varkappa^2a^2}\frac{2}{(\alpha-\alpha_0)^2+(\beta-\beta_0)^2+(\gamma-\gamma_0)^2}\sum\sum\iiint d\varepsilon_1\,d\varepsilon_2\,d\varepsilon_3\times$$
$$\times\exp\left[i\varepsilon_1(n_1-n_1')+i\varepsilon_2(n_2-n_2')+i\varepsilon_3(n_3-n_3')\right]. \qquad (64'')$$

Интегрирование производится в пределах

$$-e_1<\varepsilon_1<e_1,\quad -e_2<\varepsilon_2<e_2,\quad -e_3<\varepsilon_3<e_3,$$

где e_1, e_2, e_3 — малые, но конечные числа. Таким путем мы получаем

$$\frac{A^2}{r^2}\frac{8}{\varkappa^2a^2}\frac{2}{(\alpha-\alpha_0)^2+(\beta-\beta_0)^2+(\gamma-\gamma_0)^2}\times$$
$$\times\sum\sum\frac{\sin(n_1-n_1')e_1}{n_1-n_1'}\frac{\sin(n_2-n_2')e_2}{n_2-n_2'}\frac{\sin(n_3-n_3')e_3}{n_3-n_3'}. \qquad (64''')$$

Если значения n_1, n_2, n_3 фиксированы и суммирование по n_1', n_2', n_3' выполнено, то с учетом малости величин e_1, e_2, e_3 для частичных сумм можно подставить выражение

$$\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\sin e_1u_1}{u_1}\frac{\sin e_2u_2}{u_2}\frac{\sin e_3u_3}{u_3}\,du_1\,du_2\,du_3=\pi^3.$$

Чтобы просуммировать по N, тот же самый расчет следует повторить N раз, где N — число излучающих атомов. В итоге получается следующее выражение для наблюдаемой интенсивности в интерференционном максимуме:

$$\frac{A^2}{r^2}\frac{8\pi^3}{\varkappa^2a^3}\frac{2N}{(\alpha-\alpha_0)^2+(\beta-\beta_0)^2+(\gamma-\gamma_0)^2}, \qquad (65)$$

или, с учетом условий Лауэ,

$$\frac{A^2}{r^2}\frac{4\pi}{a}\frac{N}{h_1^2+h_2^2+h_3^2}. \qquad (65')$$

Влияние теплового движения может быть описано добавочным множителем e^{M}. Видно, однако, что вследствие усредняющего процесса, присущего эксперименту, кроме того, происходит дальнейшее уменьшение, которое измеряется суммой квадратов характеристических чисел в знаменателе (65'). Далее, излучение отдельного атома может быть разным для различных направлений в пространстве. В простейшем случае (например, излучение связанного электрона) это можно учесть, считая A^2 пропорциональным $1+\cos^2\vartheta$ (ϑ обозначает угол между направлением падения и направлением наблюдения).

Литература

1. *Debye P.*, Verh. Dtsch. phys. Ges., 1913, **15**, 678, 738, 857.
2. *Laue M. v.*, Sitzungsber. Bayer. Akad. Wiss., 1912, 303. Ср. также обзор в «Rapport du deuxieme Conceil de physique Solvay».

3. *Debye P.*, Ann. Physik, 1912, **39**, 789.
4. *Born M.*, *Kármán Th. v.*, Phys. Ztschr., 1913, **14**, 65.
5. *Debye P.*, Verh. Dtsch. phys. Ges., 1913, **15**, 749.
6. *Born M.*, *Kármán Th. v.*, Phys. Ztschr., 1913, **14**, 15.

Статья 2

РАССЕЯНИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

Поступила в редакцию
27 февраля 1915 г.

Недавнее развитие наших взглядов на структуру атома заставляет нас признать возможность движения электронов, при которых, несмотря на большие ускорения, энергия не излучается. Например, мы должны считать, что в молекуле водорода имеются два электрона, расположенных один напротив другого по окружности диаметром $1.05 \cdot 10^{-8}$ см и вращающихся с угловой скоростью $\omega = 4{\cdot}21 \cdot 10^{16}$ c^{-1} [1]. Если вычислить поле, излучаемое при этом движении, на основе уравнений электродинамики Максвелла—Лоренца, то получится «огромная» величина 4.9×10^{-2} эрг/с для энергии, излучаемой в секунду. Ее следует сравнить с кинетической энергией обоих электронов, равной всего лишь 1.1×10^{-11} эрг, так что на основе существующих принципов можно сделать вывод, что молекула водорода разрушится благодаря собственному излучению приблизительно за 10^{-8} с.[1] Мы вынуждены поэтому считать неизлучающим движение по орбите, определяемой h-гипотезой, что находится в резком несоответствии с принятыми принципами.

С другой стороны, обычную дисперсию можно полностью объяснить на основе приведенной выше модели без отказа от известных основ механики и электродинамики. Это доказывает, что возмущения на орбите, определяемой h-гипотезой, ведут себя во всех отношениях обычным образом. Это обстоятельство становится еще яснее, если речь идет об измерении рассеянной энергии падающей волны. Как известно, Дж. Дж. Томсон показал, что рентгеновское излучение, рассеянное атомом, можно рассчитать согласно законам электродинамики, и, таким образом, нашел метод экспериментального определения числа электронов на один атом.

В расчетах Томсона вычислялась энергия, рассеянная одним электроном, а общий эффект получался умножением на полное число электронов. Коль скоро дальнейшие детали или более надежные сведения относительно расположения электронов в атоме отсутствуют, эту процедуру следует считать удовлетворительной. Тем временем становится все яснее, что обнаруживаются регулярности в расположении электронов в атоме, как показывает пример молекулы водорода, где два электрона находятся

[1] Этот временной интервал может показаться менее невероятным, если учесть, что за 10^{-8} с происходит $7 \cdot 10^{7}$ оборотов.

на постоянном расстоянии в $1.05 \cdot 10^{-8}$ см. С другой стороны, длина волны рентгеновского излучения, фигурировавшего в этих опытах по рассеянию, также порядка 10^{-8} см. Следовательно, если модель атома с электронными кольцами, частным случаем которой является водород, вообще соответствует реальности, нужно ожидать, что сами атомы будут иногда давать интерференционные картины при облучении рентгеновскими лучами. Эти интерференционные картины не могут полностью размыться, даже если сами атомы ориентированы в пространстве случайным образом.

В точности это явление, однако, уже известно. Неоднократно отмечавшееся и, видимо, непонятное асимметричное распределение рассеянного излучения (см. [2]), так же как и интерференционные картины, наблюдавшиеся Фридрихом [3], должны, очевидно, объясняться с этой точки зрения.

Чтобы получить полный обзор этих явлений, я вычислил ниже энергию, рассеянную системой случайно ориентированных атомов, содержащих каждый одно кольцо с любым числом электронов, и распределение этой энергии в пространстве. Расчет всецело основывался на общепринятых принципах. Показано, что для длинных волн полное рассеянное излучение пропорционально квадрату числа электронов и что пространственное распределение соответствует распределению излучения диполя. С уменьшением длины волны полное излучение постепенно стремится к значению, пропорциональному первой степени числа электронов, в то время как его пространственное распределение все еще имеет дипольный характер, за исключением области, непосредственно примыкающей к направлению падения первичного излучения. В самом этом направлении излучение во всех случаях пропорционально квадрату числа электронов, а при отклонении от этого направления на фотографии получаются интерференционные картины в виде колец.

Если считать правдоподобными следующие рассуждения, экспериментальное исследование рассеянного излучения, в частности легких атомов, кажется мне представляющим большой интерес, поскольку этот способ должен позволить определить на опыте расположение электронов в атомах. Такое исследование, стало быть, имеет значение ультрамикроскопии внутренности атома.

§ 1. Энергия, рассеянная множеством свободных электронов

Пусть множество электронов состоит из p отдельных объектов, которые могут в отсутствие внешнего возмущения сохранять постоянные взаимные расстояния благодаря действию статических и динамических сил, осуществляемому внутри данной модели.

Пусть скорости внутри системы столь малы, что изменения положения одной частицы за время одного колебания падающей волны малы по сравнению с соответствующей длиной волны. Далее, пусть частота падающей волны велика по сравнению с собственной частотой возмущенной системы. Эти два предположения существенны для того, чтобы без затруд-

нений поставить задачу и произвести нижеследующий расчет, как это сделано ниже. Они выполняются на практике для обычных рентгеновских лучей и легких атомов.

С учетом этих предположений мы можем теперь, сделав пренебрежимо малую ошибку:

а) пренебречь силами, действующими между самими электронами и между электронами и ядрами, т. е. рассматривать электроны как абсолютно свободные;

б) мы можем далее пренебречь движением системы электронов как целого и считать ее покоящейся в пространстве, пока падающая волна не произвела возмущения.

Падающее рентгеновское излучение считается плоскополяризованной волной частоты ω, распространяющейся вдоль положительной оси x прямоугольной системы координат. Положения покоя p электронов будут задаваться в этой системе (координатами каждого из них). Считаем, что электрическое поле этой волны направлено вдоль оси z и имеет амплитуду E. Тогда компоненты электрического поля даются известными выражениями

$$\mathfrak{E}_x = 0,$$

$$\mathfrak{E}_y = 0, \tag{1}$$

$$\mathfrak{E}_z = Ee^{i\omega t}e^{-ikx}, \quad k = \omega/c$$

(c — скорость света).

До начала действия возмущения электрон, которому соответствует индекс n, имеет координаты x_n, y_n, z_n; под действием падающей волны эти координаты изменятся на ξ_n, η_n, ζ_n — величины, зависящие от времени. Из сказанного явствует, что $\xi_n = \eta_n = 0$, в то время как ζ_n удовлетворяет обычному классическому уравнению механики

$$\mu \frac{d^2\zeta_n}{dt^2} = -eEe^{-ikx_n}e^{i\omega t}$$

и равно

$$\zeta_n = \frac{\varepsilon}{\mu\omega^2} Ee^{-ikx_n}e^{i\omega t}, \tag{2}$$

где $-\varepsilon$ и μ обозначают соответственно заряд и массу электрона.

Вопрос, на который предстоит ответить в этом параграфе, можно сформулировать так. Дана совокупность p электронов. Каждый электрон осциллирует около положения покоя x_n, y_n, z_n. Осцилляции описываются отклонениями от этого положения

$$\xi_n = 0,$$

$$\eta_n = 0,$$

$$\zeta_n = \frac{\varepsilon}{\mu\omega^2} Ee^{-ikx_n}e^{i\omega t}.$$

Какова интенсивность волны, наблюдаемой на большом расстоянии R от системы в произвольном выбранном направлении с направляющими косинусами α, β, γ?

Для каждого электрона этот вопрос совпадает с задачей, многократно рассмотренной в литературе (впервые, видимо, Х. Герцем) об излучении колеблющегося диполя. Решение, полученное на основе уравнений Максвелла, может быть описано следующим образом.

Пусть вектор $\mathfrak{A}$ определяется тремя соотношениями:

$$\mathfrak{A}_x = 0,$$

$$\mathfrak{A}_y = 0,$$

$$\mathfrak{A}_z = -\varepsilon\zeta_n \frac{1}{r} e^{-ikr},$$

где r — расстояние между положением покоя n-го электрона и точкой наблюдения. Интенсивности электрического и магнитного полей рессеянной волны можно вычислить из двух уравнений:

$$\mathfrak{E} = -k^2\mathfrak{A} - \operatorname{grad}\operatorname{div}\mathfrak{A},$$

$$\mathfrak{H} = -ik\operatorname{rot}\mathfrak{A}.$$

Если r столь велико, что $kr \gg 1$, расчет известным образом дает, например, для трех компонент напряженности электрического поля рассеянной волны результат

$$\mathfrak{E}_x = -\alpha\gamma k^2\varepsilon\zeta_n \frac{1}{r} e^{-ikr},$$

$$\mathfrak{E}_y = -\beta\gamma k^2\varepsilon\zeta_n \frac{1}{r} e^{-ikr},$$

$$\mathfrak{E}_z = (1-\gamma^2) k^2\varepsilon\zeta_n \frac{1}{r} e^{-ikr}.$$

Окончательно, считая, что наблюдение производится на большом расстоянии, мы можем подставить вместо kr выражение

$$kr = kR - k(\alpha x_n + \beta y_n + \gamma z_n),$$

где R обозначает расстояние между точкой наблюдения и началом координат. Отсюда мы получаем для отдельного электрона с учетом (2)

$$\mathfrak{E}_x = -\alpha\gamma(\varepsilon^2/\mu c^2)(E/R)\exp[i(\omega t - kR)]\exp\{ik[(\alpha-1)x_n + \beta y_n + \gamma z_n]\},$$

$$\mathfrak{E}_y = -\beta\gamma(\varepsilon^2/\mu c^2)(E/R)\exp[i(\omega t - kR)]\exp\{ik[(\alpha-1)x_n + \beta y_n + \gamma z_n]\}, \qquad (3)$$

$$\mathfrak{E}_z = (1-\gamma^2)(\varepsilon^2/\mu c^2)(E/R)\exp[i(\omega t - kR)]\exp\{ik[(\alpha-1)x_n + \beta y_n + \gamma z_n]\}.$$

Волна, рассеянная всей системой, описывается на больших расстояниях напряженностью поля:

$$\mathfrak{E}_x = -\alpha\gamma \frac{\varepsilon^2}{\mu c^2} \frac{E}{R} \exp[i(\omega t - kR)] \sum_1^p \exp\{ik[(\alpha - 1)x_n + \beta y_n + \gamma z_n]\},$$

$$\mathfrak{E}_y = -\beta\gamma \frac{\varepsilon^2}{\mu c^2} \frac{E}{R} \exp[i(\omega t - kR)] \sum_1^p \exp\{ik[(\alpha - 1)x_n + \beta y_n + \gamma z_n]\},$$

$$\mathfrak{E}_z = (1 - \gamma^2) \frac{\varepsilon^2}{\mu c^2} \frac{E}{R} \exp[i(\omega t - kR)] \sum_1^p \exp\{ik[(a - 1)x_n + \beta y_n + \gamma z_n]\}, \qquad (4)$$

где суммирование производится от 1 до p, т. е. по всем электронам системы.

Для переноса энергии, т. е. для интенсивности, определяющим фактором является квадрат амплитуды электрического поля. Он равен сумме квадратов абсолютных значений $\mathfrak{E}_x$, $\mathfrak{E}_y$, $\mathfrak{E}_z$:

$$|\mathfrak{E}|^2 = |\mathfrak{E}_x|^2 + |\mathfrak{E}_y|^2 + |\mathfrak{E}_z|^2.$$

Подставляя сюда абсолютные значения из (4), получаем

$$|\mathfrak{E}|^2 = \frac{\varepsilon^4}{\mu^2 c^2} \frac{E^2}{R^2} [\alpha^2\gamma^2 + \beta^2\gamma^2 + (1 - \gamma^2)^2] \times \\ \times \left| \sum_1^p \exp\{ik[(\alpha - 1)x_n + \beta y_n + \gamma z_n]\} \right|^2.$$

Принимая во внимание соотношение $\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = 1$ и преобразуя квадрат суммы в двойную сумму, получаем

$$|\mathfrak{E}|^2 = \frac{\varepsilon^4}{\mu^2 c^4} \frac{E^2}{R^2} (1 - \gamma^2) \sum_1^p \sum_1^p \exp\{ik[(\alpha - 1)(x_n - x_m) + \\ + \beta(y_n - y_m) + \gamma(z_n - z_m)]\}. \qquad (5)$$

Как подчеркивалось в начале данного параграфа, выражение (5) относится к случаю падающей волны, поляризованной перпендикулярно оси z. Для поляризации, перпендикулярной оси y, множитель $1-\gamma^2$ следовало бы заменить множителем $1-\beta^2$. Для фактически встречающегося на практике случая неполяризованной волны $|\mathfrak{E}|^2$ получается среднее из двух значений. Поскольку

$$\frac{1}{2}[(1 - \gamma^2) + (1 - \beta^2)] = \frac{1}{2}(1 + \alpha^2),$$

результат для неполяризованной волны имеет вид

$$|\mathfrak{E}|^2 = \frac{\varepsilon^4}{\mu^2 c^4} \frac{E^2}{R^2} \frac{1+\alpha^2}{2} \sum\sum \exp\{ik[(\alpha-1)(x_n - x_m) + \\ + \beta(y_n - y_m) + \gamma(z_n - z_m)]\}. \quad (6)$$

Вспоминая, что E^2 есть квадрат амплитуды падающей волны, мы можем следующим образом сформулировать окончательный результат.

Если неполяризованная волна падает на рассматриваемую систему электронов, отношение v интенсивности, наблюдаемой на большом расстоянии R с направляющими косинусами α, β, γ, к падающей интенсивности можно вычислить по формуле

$$v = \frac{\varepsilon^4}{\mu^2 c^4} \frac{1+\alpha^2}{2} \frac{1}{R^2} \sum\sum \exp\{ik[(\alpha-1)(x_n - x_m) + \\ + \beta(y_n - y_m) + \gamma(z_n - z_m)]\}. \quad (7)$$

§ 2. Рассеяние очень большим числом молекул с электронными кольцами

В аморфном теле все ориентации атомов (молекул) равновероятны. Если облучается часть этого тела, содержащая N атомов, то, чтобы рассчитать интенсивность, наблюдаемую в произвольном направлении α, β, γ, нужно сначала найти среднюю по всем возможным ориентациям интенсивность, рассеянную одним атомом, и затем умножить ее на N.

В отсутствие более детальных сведений будет считаться, что система, для которой справедливо выражение (7), образует атом. Нам предстоит найти среднее значение выражения (7) по всем возможным ориентациям электронной системы, так как с величиной v мы можем проводить расчеты так же легко, как и с интенсивностью.

Самый простой способ вычислить среднее состоит в следующем. Рассмотрим сперва отдельный член двойной суммы. Затем, рассматривая структуру показателя экспоненциальной функции, введем временно два вектора, $\mathfrak{A}$ и $\mathfrak{B}$, такие, что в прямоугольных координатах компоненты $\mathfrak{A}$ равны $\alpha - 1$, β, γ, а компоненты $\mathfrak{B}$ равны $x_n - x_m$, $y_n - y_m$, $z_n - z_m$. Тогда показатель равен скалярному произведению $(\mathfrak{A}\mathfrak{B})$ этих векторов. Если теперь атом принимает все возможные ориентации, любая стрелка, жестко связанная с атомом, будет с одинаковой частотой принимать все возможные направления в пространстве. Например, такой стрелкой можно считать вектор $\mathfrak{B}$, в то время как вектор $\mathfrak{A}$, который определяется направлениями падения и наблюдения, имеет постоянные направления и величину. Вводя длины A и B векторов $\mathfrak{A}$ и $\mathfrak{B}$ соответственно и угол θ между ними, мы можем написать

$$(\mathfrak{A}\mathfrak{B}) = AB\cos\theta.$$

Чтобы выполнить усреднение, выражение

$$\exp\,(ikAB\cos\theta)$$

нам нужно умножить на элемент $d\Omega$ пространственного угла, просуммировать по всем возможным направлениям $d\Omega$ и, наконец, разделить на 4π. Это дает результат

$$\frac{1}{4\pi}\int d\Omega e^{ikAB\cos\theta} = \frac{1}{2}\int_0^\pi e^{ikAB\cos\theta}\sin\theta\,d\theta = \frac{\sin kAB}{kAB}. \tag{8}$$

Но

$$A^2 = (\alpha-1)^2+\beta^2+\gamma^2 = 2(1-\alpha) = 4\sin^2\frac{\vartheta}{2},$$

если угол между направлением наблюдения и направлением падения обозначить через ϑ, так что $\alpha = \cos\vartheta$. Для самой величины A мы имеем

$$A = 2\sin\frac{\vartheta}{2}. \tag{9}$$

С другой стороны, B, по определению, есть длина линии, связывающей n-й и m-й электроны. Обозначим эту длину через s_{nm}. Тогда после усреднения выражение (7) перейдет в

$$\bar{v} = \frac{\varepsilon^4}{\mu^2c^4}\,\frac{1+\cos^2\vartheta}{2}\,\frac{1}{R^2}\sum_n\sum_m\frac{\sin\left(2ks_{nm}\sin\frac{\vartheta}{2}\right)}{2ks_{nm}\sin\frac{\vartheta}{2}}. \tag{10}$$

Если полное число облучаемых атомов (молекул) есть N, то на расстоянии R от тела в направлении, отклоняющемся на угол ϑ от первичного луча, будет наблюдаться следующая доля от падающей интенсивности:

$$V = \frac{N\varepsilon^4}{\mu^2c^4}\,\frac{1+\cos^2\vartheta}{2}\,\frac{1}{R^2}\sum_n\sum_m\frac{\sin\left(2ks_{nm}\sin\frac{\vartheta}{2}\right)}{2ks_{nm}\sin\frac{\vartheta}{2}}. \tag{11}$$

Это выражение показывает, что, несмотря на нерегулярную ориентацию атомов, следует ожидать интерференции как следствия регулярного расположения электронов в атомах.

Чтобы продвинуться дальше, нужно сделать предположения относительно расположения электронов в атоме (молекуле). Здесь проделан расчет для случая p электронов, расположенных на равных расстояниях друг от друга в кольце радиуса a. Для случая молекулы водорода мы, вероятно, можем считать такое представление правильным для $p = 2$; для более тяжелых атомов и молекул может считаться весьма вероятным соответствующее расположение с бо́льшими p. Таковы основания для сделанных выше предположений.

Если представить себе радиусы, направленные от центра кольца к каждому электрону, угол между n-м и m-м радиусами будет равен

$$(n-m)\frac{2\pi}{p}.$$

Следовательно, расстояние между n-м и m-м электронами будет

$$s_{nm} = 2a \sin |n-m| \frac{\pi}{p},$$

где $|n-m|$ обозначает абсолютное значение разности $n-m$.

Если это значение s_{nm} подставить в двойную сумму (11), то она примет вид

$$\sum_n \sum_m \frac{\sin\left(4ka \sin\frac{\vartheta}{2} \sin|n-m|\frac{\pi}{p}\right)}{4ka \sin\frac{\vartheta}{2} \sin|n-m|\frac{\pi}{p}}.$$

Она сводится, как легко видеть, к простой сумме

$$p\sum_{n=0}^{n=p-1} \frac{\sin\left(4ka \sin\frac{n\pi}{p} \sin\frac{\vartheta}{2}\right)}{4ka \sin\frac{n\pi}{p} \sin\frac{\vartheta}{2}}.$$

В итоге окончательно для искомого отношения интенсивностей получается выражение

$$V = \frac{Np}{R^2}\frac{\varepsilon^4}{\mu^2 c^4}\frac{1+\cos^2\vartheta}{2}\sum_{n=0}^{n=p-1} \frac{\sin\left(4ka \sin\frac{n\pi}{p} \sin\frac{\vartheta}{2}\right)}{4ka \sin\frac{n\pi}{p} \sin\frac{\vartheta}{2}}. \qquad (12)$$

Оно служит отправным пунктом для дальнейшего анализа.

§ 3. Анализ пространственного распределения интенсивности рассеянного излучения. Связь с интерференцией Фридриха

Согласно (12), распределение интенсивности зависит от угла между направлением наблюдения и направлением падения; оно заметно меняется как функция длины волны падающего излучения. Рассмотрим два предельных случая.

Пусть длина волны падающего и рассеянного излучения есть λ. Тогда, по определению,

$$ka = 2\pi\frac{a}{\lambda}.$$

а) Если λ велико по сравнению с радиусом электронного кольца, который оказывается равным $0.72 \cdot 10^{-8}$ см для H_2, то $ka \ll 1$. При этом

все члены суммы (12) стремятся к единице таким же образом, как $\sin x/x$ при x, стремящемся к нулю. Тогда вся сумма оказывается равной p, и

$$V = \frac{N}{R^2}\frac{\varepsilon^4}{\mu^2 c^4}\frac{1+\cos^2\vartheta}{2}p^2. \tag{13}$$

Энергия, рассеянная в каком-то направлении, ведет себя в отношении своей зависимости от направления наблюдения в точности так же, как если бы ее излучал отдельный диполь. Так, например, интенсивность, рассеянная под прямым углом к направлению падения, составляет всего половину от рассеянной назад по отношению к направлению падения, по крайней мере если первичное излучение остается неполяризованным. Это есть не более чем тот известный факт, что электрон не излучает в направлении, в котором он ускоряется. Далее, рассеяние попорционально p^2 — квадрату числа электронов в атоме (молекуле).

б) Если, наоборот, $ka \gg 1$ или $\lambda \ll a$, члены в сумме от $n = 1$ до $n = p - 1$ принимают заметные значения только в малом интервале углов вблизи $\vartheta = 0$. Эту область углов, представляющую особый интерес, мы обсудим немного ниже. Для достаточно больших значений ϑ все члены ряда от $n = 1$ до $n = p - 1$ исчезают из-за непрерывно растущих знаменателей. Только первый член ряда с $n = 0$ всегда остается равным единице. Значит, в широком интервале значений ϑ сумма равна единице, так что

$$V = \frac{N}{R^2}\frac{\varepsilon^4}{\mu^2 c^4}\frac{1+\cos^2\vartheta}{2}p. \tag{13'}$$

Это выражение отличается от полученного в противоположном предельном случае тем, что в него входит p вместо p^2. Рассеяние теперь пропорционально первой степени числа электронов. Полное излучение от N облучаемых атомов в первом случае ($\lambda \gg a$) равно

$$\int VR^2 d\Omega = \frac{8\pi}{3}\frac{N}{\mu^2}\frac{\varepsilon^4}{c^4}p^2,$$

а во втором случае ($\lambda \ll a$)

$$\int VR^2 d\Omega = \frac{8\pi}{3}\frac{N}{\mu^2}\frac{\varepsilon^4}{c^4}p.$$

Последней формулой пользовался Дж. Дж. Томсон, чтобы определить число p электронов по наблюдению рассеянного излучения. Известно, что с ее помощью он пришел к заключению, что число электронов в атоме приблизительно равно половине атомного веса. Очевидно, что для этого определения важно выбрать длину волны первичного излучения; в зависимости от постановки опыта можно измерить p или p^2, как легко понять без длинных расчетов.

Можно, конечно, интегрируя общее выражение (12), вывести формулу для полного излучения, включающую оба предельных случая. Я не буду этого делать, поскольку полное излучение вряд ли будет измеряться на практике.

Мы, однако, проиллюстрируем диаграммой зависимость интенсивности от ϑ и λ. С этой целью мы сначала сделаем вспомогательное построение. Введем сокращенное обозначение

$$\rho = 4ka \sin\frac{\vartheta}{2}, \tag{14}$$

а в качестве вспомогательного построения приведем график зависимости $\Phi_p(\rho)$, где Φ_p есть сумма, деленная на p:

$$\Phi_p(\rho) = \frac{1}{p} \sum_{n=0}^{n=p-1} \frac{\sin\left(\rho \sin \frac{n\pi}{\rho}\right)}{\rho \sin \frac{n\pi}{\rho}}. \tag{15}$$

Для водорода, например, эта величина была бы равна

$$\Phi_2(\rho) = \frac{1}{2}\left(1 + \frac{\sin\rho}{\rho}\right),$$

для атома с тремя электронами в кольце (Li?) она была бы равна

$$\Phi_3(\rho) = \frac{1}{3}\left(1 + 2\frac{\sin\frac{\rho\sqrt{3}}{2}}{\rho\sqrt{3}/2}\right)$$

и т. д. Различные функции $\Phi_2(\rho)$, $\Phi_3(\rho)$ и т. д. представлены на рис. 1.

При $\rho = 0$ они все равны единице, а затем при $\rho \to \infty$ они с быстро затухающими осцилляциями стремятся к $1/p$.

Последняя, штриховая линия на рис. 1 есть предельная функция $\Phi_\infty(\rho)$. Ее можно выразить через функции Бесселя и легко вычислить с помощью таблиц Янке—Эмде.[2]

---

[2] Если $p \gg 1$, π/p мало. Если, согласно (15), написать

$$\Phi_p(\rho) = \frac{1}{\pi} \sum_{0}^{p-1} \frac{\sin\left(\rho \sin \frac{n\pi}{\rho}\right)}{\rho \sin (n\pi/\rho)} \frac{\pi}{p},$$

то при p, стремящемся к ∞, величину $n\pi/p$ можно рассматривать как непрерывную переменную u, а вместо π/p можно подставить дифференциал du. Это дает

$$\Phi_\infty(\rho) = \frac{1}{\pi\rho} \int_0^\rho d\rho' \int_0^\pi \cos(\rho' \sin u)\, du.$$

Однако, с другой стороны,

$$\frac{\sin(\rho \sin u)}{\sin u} = \int_0^\rho \cos(\rho' \sin u)\, d\rho',$$

Коль скоро рис. 1 построен, легко представить себе, как при уменьшении длины волны первичного излучения меняется интенсивность в различных направлениях, характеризуемых углом ϑ.

С учетом сокращенной записи (15) соотношение (12) принимает вид

$$V = \frac{N}{R^2}\frac{\varepsilon^4}{\mu^2 c^4}\frac{1+\cos^2\vartheta}{2}p^2\Phi_p\left(4ka\sin\frac{\vartheta}{2}\right). \tag{16}$$

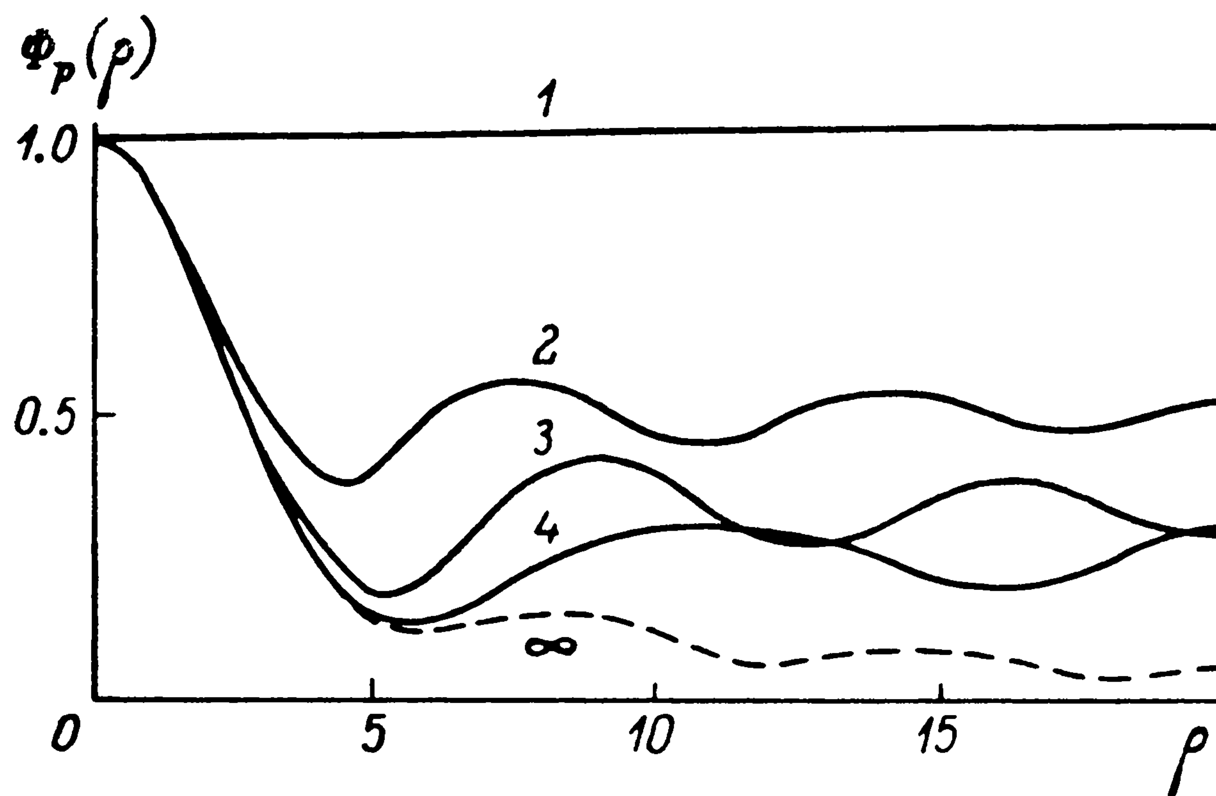


Рис. 1.

Если длина волны дана и радиус орбиты электрона известен, то величина $4ka = 8\pi a/\lambda$ известна, а величину

$$\rho = 4ka\sin\frac{\vartheta}{2}$$

так что

$$\Phi_\infty(\rho) = \frac{1}{\pi\rho}\int_0^\rho d\rho'\int_0^\pi \sin(\rho'\sin u)\,du,$$

или, если воспользоваться известным определением функции Бесселя нулевого порядка, $J_0(\rho)$:

$$\Phi_\infty(\rho) = \frac{1}{\rho}\int_0^\rho J_0(\rho')\,d\rho'.$$

Наконец, последний интеграл можно разложить в ряд по функциям Бесселя, весьма удобный для численных расчетов. Окончательная формула имеет вид

$$\Phi_\infty(\rho) = \frac{2}{\rho}\sum_{n=0}^{n=\infty} J_{2n+1}(\rho).$$

Эту функцию легко рассчитать с помощью таблиц Янке—Эмде.

можно определить для любого значения ϑ, так что из рис. 1 можно найти соответствующее значение $\Phi_p(\rho)$. Тогда величину V можно вычислить по формуле (16).

На рис. 2 представлено распределение интенсивности как функция угла ϑ для водорода для следующих значений величины ka: I) $4ka = 0$; II) $4ka = 2.5$; III) $4ka = 10$; IV) $4ka = 40$. Для $4ka = 0$ рассеянная интенсивность пропорциональна $1 + \cos^2 \vartheta/2$. При $\vartheta = \pi$ она непрерывно убывает с уменьшением длины волны до тех пор, пока не достигнет половины первоначального значения. Заметные отклонения от излучения диполя наблюдаются уже при сравнительно больших значе-

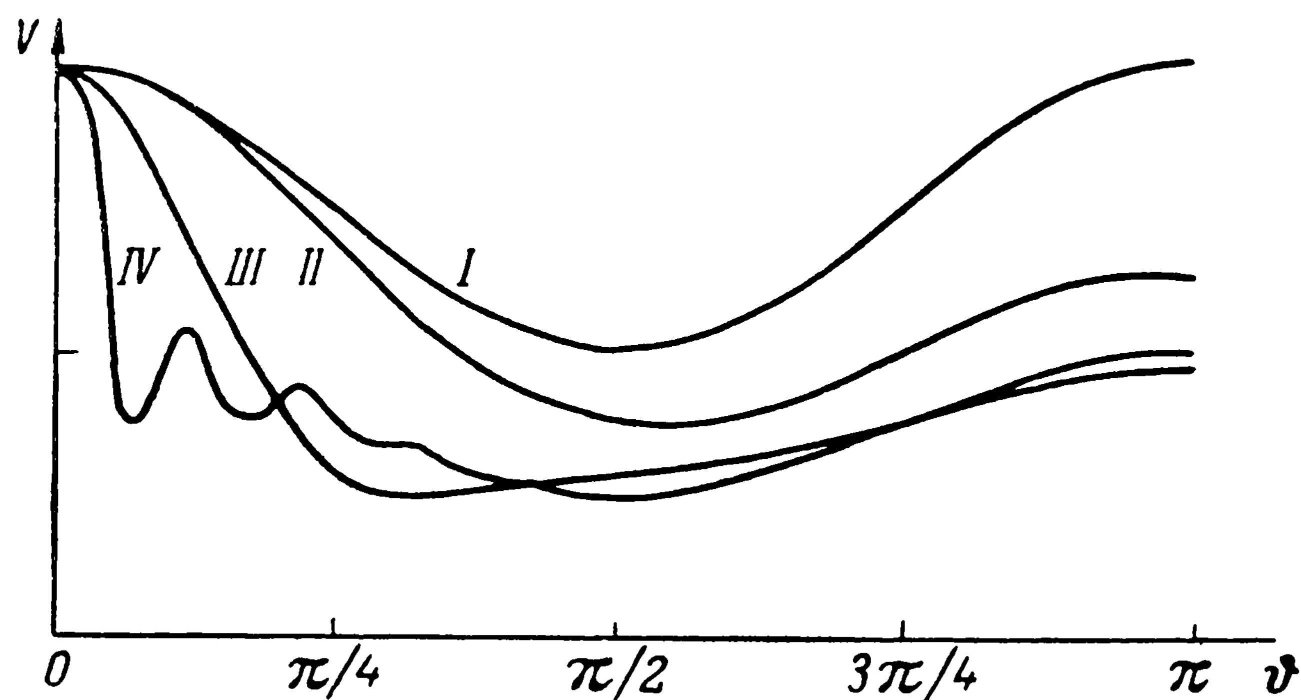


Рис. 2.

ниях λ. Такая асимметрия рассеяния, наличие которой отмечалось во введении, есть первое свидетельство интерференции в атоме. Наконец, для еще более коротких длин волн поведение излучения снова приближается к регулярному, однако его амплитуда принимает половинное значение. Для достаточно малых λ определенную интерференцию можно наблюдать лишь вблизи направления падения. Она должна быть заметна на фотографиях в виде колец быстро уменьшающейся интенсивности. Естественно полагать, что эти кольца связаны с известными наблюдениями Фридриха и что соответствующие фотографии очевидным образом свидетельствуют в пользу регулярного (кольцеобразного) расположения электронов в атомах. Фактически рис. 2 иллюстрирует чувствительность этого явления к жесткости излучения, подчеркивающуюся Фридрихом. Кроме того, и численно понятно, почему воск и парафин, например, дают кольца, в то время как углерод — только однородное почернение. Материалы, дающие кольца, содержат много химически связанного водорода, который, как теперь известно, имеет электронную орбиту сравнительно большого радиуса. Если связанный водород можно рассматривать так же, как и свободную водородную молекулу, то $2a$ должно быть равно $1.05 \cdot 10^{-8}$ и (на основании рис. 1) первое кольцо следовало бы ожидать при $\vartheta = 26°$, считая длину падающей волны равной $0.40 \cdot 10^{-8}$ см. Если, с другой стороны, считать, что внутри атома С имеется кольцо

с шестью электронами, каждый из которых обращается с моментом $h/2\pi$ вокруг ядра, несущего заряд 6ε, то расчеты дают для $2a$ величину $2.5 \times \times 10^{-9}$ см. Тогда для той же длины волны, что и выше ($0.40 \cdot 10^{-8}$ см), первое кольцо было бы на угловом расстоянии $\vartheta = 134°$, т. е. оно не достигло бы фотопластинки.

Эти соображения являются, конечно, только очень грубым приближением. Однако, по моему мнению, весьма вероятно, что электронные кольца правильно объясняют интерференционные картины Фридриха. С точки зрения использования данных опыта неважно, фотографируются ли фактически на опыте кольца или при больших длинах волн устанавливается непрерывное отклонение от дипольного закона рассеяния, например путем электрометрических измерений. Мне представляется важным, что, если принять нашу точку зрения, мы можем, наблюдая рассеянное излучение, измерить в сантиметрах расположение электронов внутри атомов. Наиболее подходящими объектами для этих измерений, по крайней мере в настоящее время, представляются первые элементы периодической системы.

Литература

1. Устройство молекулы водорода. — Sitzungsber. Bayer. Akad. Wiss. (заседание 9 января 1915 г.).
2. *Pohl R.* Physik der Röntgenstrahlen. Viehweg, 1912, S. 58ff.
3. *Friedrich W.*, Phys. Ztschr., 1913, **14**, 317.

Статья 3

ИНТЕРФЕРЕНЦИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ ПРИ РАССЕЯНИИ СЛУЧАЙНО ОРИЕНТИРОВАННЫМИ ЧАСТИЦАМИ [1]

(*Совместно с П. Шеррером*)

Поступила в редакцию
31 мая 1916 г.

Некоторое время тому назад один из нас обратил внимание на экспериментальный метод, позволяющий получить сведения, касающиеся как числа, так и относительного расположения электронов в атоме [1]. Возможность такого измерения, как подчеркивалось в этой работе, основана на том факте, что, если электроны обнаруживают некоторую систе-

[1] Заметка, по существу, такого же содержания была направлена в Kgl. Ges. d. Wiss. zu Göttingen 3 декабря 1915 г. Заметка № 11, датированная 17 декабря 1915 г., посвящена интерференции рентгеновских лучей при рассеянии их жидкостями (такими, как бензол и т. п.). К этому вопросу мы надеемся вернуться впоследствии, с тем чтобы рассмотреть его более детально.

матическую регулярность своего расположения в атоме, ее можно распознать и в системе многих атомов, беспорядочным образом ориентированных относительно друг друга.

А именно, можно, в частности, показать, что если вещество, в котором предполагается наличие внутренней регулярности в расположении электронов, облучать монохроматическими рентгеновскими лучами, то результирующее вторичное излучение будет испускаться этим веществом в пространство не одинаково по всем направлениям, а должно обнаруживать максимумы и минимумы. Эти максимумы и минимумы располагаются вдоль конусов, оси которых совпадают с направлением первичного излучения, а вершины можно рассматривать как находящиеся внутри вещества малые источники вторичного излучения. Для появления этих максимумов и минимумов необходимо, чтобы, кроме того, длина волны первичного излучения была того же порядка величины, что и расстояние между электронами. Из сравнения длины волны рассеиваемого рентгеновского излучения с межэлектронными расстояниями, которые следует ожидать из постулатов Бора, был сделан вывод, что это второе требование скорее всего выполняется на опыте.

Опыты, выполненные нами вспоследствии, обнаруживают ожидаемый результат. Однако в нескольких случаях были обнаружены интерференционные картины иной природы, налагавшиеся на ожидаемый эффект. Острота соответствующих максимумов с определенностью указывала, что регулярность в расположении атомных электронов, число которых предполагается малым, не может обусловить их появление. В настоящем, первом, сообщении мы ограничимся описанием и объяснением этого явления. В последующей публикации мы рассчитываем более детально рассмотреть электронную интерференцию и связанные с ней явления.

Интерференционные максимумы остры и, следовательно, должны быть обусловлены явлением, включающим одновременное действие большого числа излучающих центров. Если это так, то в тех случаях, когда наблюдалась интерференционная картина, естественно связать ее с кристаллической структурой вещества, пронизываемого рентгеновскими лучами, несмотря на то, что вещество всегда имело вид аморфного порошка или даже в соответствии с химической номенклатурой просто считалось «аморфным». Такая наша исходная позиция может показаться странной с точки зрения экспериментальных результатов, полученных Фридрихом, Книппингом и фон Лауэ в их первой публикации [2]. Согласно им, мелкий порошок из кристалла уже не обнаруживает интерференции. В действительности, однако, как видно на прилагаемых фотографиях, с одной стороны, это утверждение не может более считаться правильным, а, с другой стороны, как мы покажем ниже, данное явление есть необходимое следствие разработанной фон Лауэ теории интерференции в кристалле. Имея в виду нашу конечную цель, мы отмечаем, что наблюдения, описанные в данной статье, могут считаться экспериментальным доказательством правильности нашей исходной точки зрения.

Если согласиться с нижеследующими рассуждениями, то наблюдение интерференции, о которой идет речь, представляет собой простой метод

судить с абсолютной определенностью, является ли состояние вещества аморфным или же (микро)кристаллическим. На примере трех фотографий § 3 мы хотим далее показать, как с помощью полученных фотографий можно этим методом исследовать внутреннюю структуру монокристалла. Фактически с помощью одной фотографии можно определить относительные положения атомов и расстояния между ними в кристалле. Это напоминает известный метод Брэгга, позволивший сделать то же самое путем электрометрического исследования отражений от различных решеточных плоскостей большого кристалла. Имеются, вероятно, серьезные основания считать, что гораздо легче получить полное решение задачи нашим методом с помощью совершенно аморфного на вид порошка, чем исследуя большой, совершенный кристалл.

И наоборот, если атомное расположение для некоторого вещества определено, порошок можно использовать как дифракционную решетку для анализа длин волн падающего излучения. Поскольку, разумеется, не может возникнуть вопроса относительно ориентации «аморфного» вещества и поскольку отдельная линия спектра падающего излучения будет присутствовать как ясная узкая линия во многих (например, в десяти) отдельных местах диаграммы, прибор, описанный ниже, можно будет с успехом применить для определения длин волн, присутствующих в падающем излучении. Наш прибор, если рассматривать его с этой точки зрения, можно считать простейшим из всех спектроскопов.

§ 1. Эксперимент

Исследуемое вещество в виде порошка (среди прочих веществ мы изучали графит, полученный от Кальбаума, аморфный бор, аморфный кремний, нитрид бора, флюорит лития и т. д.) прессовалось в виде маленьких стерженьков, примерно 2 мм в диаметре и 10 мм длиной.[2] Стерженек помещался в центре камеры цилиндрической формы диаметром 57 мм, которая могла закрываться крышкой, не пропускающей света. Рентгеновские лучи попадали в эту камеру в горизонтальном направлении через продолговатую свинцовую трубку, помещенную в латунную трубку; в центре первой было просверлено отверстие диаметром 2.5 мм. Резко ограниченный луч выходил из камеры, не касаясь стенок, проходил внутри длинной трубки из черной бумаги, примыкавшей к камере, и, наконец, проходил через дно этой трубки, также сделанное из тонкой черной бумаги. При этом в камере не возникало заметного вторичного излучения. Контрольные опыты без рассеивающего вещества, повторявшиеся несколько раз в течение того же промежутка времени, как и опыты по рассеянию (чаще всего два, а иногда четыре часа), не обнаружили ни следа рассеянного излучения.

Луч попадал в центр вышеупомянутого стерженька; исходящее из него вторичное излучение фотографировалось на двух кусках пленки, каждый

[2] Иногда требовалось укрепить этот стерженек, покрывая его тонким слоем коллодия.

из которых был согнут в виде полукруга и соприкасался со стенкой камеры. На этих пленках излучение могло регистрироваться в интервале углов от 9 до 171°, соответствующем длине одной пленки, равной приблизительно 80 мм. Интервалы углов в 2×9°, отсутствующие с обеих сторон, экранировались таким образом, чтобы первичный луч мог входить в камеру и покидать ее. Иногда, чтобы получить полную картину явления, делалась специальная фотография на меньшем куске пленки, покрывающем выходное отверстие.

Первичное излучение генерировалось рентгеновскими трубками, представлявшими собой по существу копии трубки, которую изготовил г-н Рауш фон Траубенберг. Трубки во время работы были соединены с насосом. Излучение выходило из трубки через алюминиевое окно толщиной 0.05 мм. Расстояние между мишенью и рассеивающим веществом было приблизительно 12 см.



Рис. 1.

На рис. 1 приведена фотография для случая, когда рассеивающим веществом был LiF.[3] Левая часть репродукции соответствует расположению, более близкому ко входу. Далее мы будем отсчитывать угол от центра отверстия; тогда левому краю фотографии соответствует угол в 9°. На пленке видны круговые, резко очерченные интерференционные линии, которые выпрямляются при угле в 90°, а пройдя этот угол, постепенно по мере приближения к 180° снова превращаются в окружности со все уменьшающимся радиусом. Фотография, таким образом, показывает, что особенно большая интенсивность излучается в пространство из стерженька LiF как из центра вдоль отдельных конусов. Пересечение одного из этих конусов с пленкой, изогнутой в форме цилиндра, соответствует одной из линий на фотографии. Угловой интервал, на который приходится заметное излучение от элемента объема стерженька, должен быть очень узким. Фактически для достаточно жесткого излучения толщина линий на фотографии совпадает с толщиной рассеивающего стерженька и может быть существенно уменьшена для спектрографических целей.

Первичным излучателем в данных опытах служила медная мишень.

На рис. 2 представлена фотография излучения от того же самого стерженька из LiF, но при облучении рентгеновскими лучами, полученными с помощью платиновой мишени.

На рис. 3 мы видим фотографию рассеяния «аморфным кремнием» излучения от медной мишени.

Вполне похожие результаты были получены и с другими материалами, перечисленными ниже.

---

[3] LiF образует мелкий порошок, по виду напоминающий магнезию.

Фридрих [3], наблюдая прохождение рентгеновских лучей через воск и парафин, первым сфотографировал кольца, окружающие пересечение первичного луча с фотографической пластинкой. В то время прохож-



Рис. 2.



Рис. 3.

дение этих колец не нашло объяснения. Хотя ключевые эксперименты тут отсутствовали и хотя структура использованного вещества неизвестна, мы считаем, судя по четко очерченным кольцам на репродукции, что и в этом случае явление определяется случайно расположенными маленькими кристаллами.[4]

§ 2. Теория

Теория Лауэ и Брэгга интерференции в кристаллах приводит, как известно, к двум следующим основным выводам.

I. Если рентгеновский луч падает на кристалл, «отраженные» лучи можно построить так, как если бы они получались при обычном оптическом отражении от кристаллических плоскостей.

II. Так построенные лучи, однако, присутствуют фактически, только если разность длин путей лучей, отраженных от двух соседних плоскостей, кратна длине волны падающего излучения.

Мы приведем здесь формулы, описывающие эти законы только для регулярных[a] систем.[5] Они выглядят следующим образом:

$$\sin \varphi = \frac{\lambda}{2a} \sqrt{h_1^2 + h_2^2 + h_3^2}. \tag{1}$$

Здесь φ — угол между падающим лучом (который считается монохроматическим) и рассматриваемой кристаллической плоскостью, целочисленные индексы которой обозначаются h_1, h_2, h_3, λ — длина волны, a — ребро единичного куба кубической пространственной решетки. Правило состоит в том, что прежде всего возможны только углы, выражающиеся

---

[4] Следует заметить, что эта наша точка зрения на опыты Фридриха не полностью совпадает с мнением, выраженным в статье от 27 февраля 1915 г.

[5] Общий случай можно также рассмотреть без труда. Для этого нужно только взять соответствующую комбинацию формул, полученных М. фон Лауэ в [4, с. 457 и след.].

этой формулой. В ней индексы 3, 2, 1 считаются отличными, например, от 6, 4, 2 или 9, 6, 3, так что формула (1) описывает и интерференции высших порядков.

Если излучающие центры расположены только в вершинах пространственной решетки и если все они одинаковы, соотношение (1) принимает во внимание все, что требуется. Если, однако, в одном единичном кубе имеется несколько излучающих центров, некоторые направления отражения, которые допускаются соотношением (1), могут отсутствовать, а именно те, которые подавлены интерференцией. Чтобы отразить это обстоятельство, к соотношению (1) добавляется утверждение, что интенсивность отраженного луча пропорциональна квадрату модуля так называемого структурного фактора S. Последний определяется выражением

$$S = \sum_n A_n \exp\left[2\pi i\left(p_n h_1 + q_n h_2 + r_n h_3\right)\right], \qquad (2)$$

где h_1, h_2, h_3 — вышеупомянутые индексы, характеризующие кристаллическую плоскость, в то время как $p_n a$, $q_n a$, $r_n a$ — координаты n-го атома относительно вершины единичного куба. Факторы A_n характеризуют амплитуды излучения n-го излучательного центра. Суммирование производится по всем таким центрам и, таким образом, содержит столько членов, сколько имеется различных взаимно проникающих решеток.

Наконец, заметим, что интенсивность должна быть еще пропорциональна выражению вида

$$\frac{1}{h_1^2 + h_2^2 + h_3^2} \exp\left[-\alpha T\left(h_1^2 + h_2^2 + h_3^2\right)\right],$$

где α — характеристическая постоянная кристалла, измеряющая подвижность атома, а T — абсолютная температура. Это выражение иллюстрирует уменьшение интенсивности отраженного излучения с ростом суммы квадратов индексов [5].

Если беспорядочная смесь маленьких кристалликов облучается монохроматическими рентгеновскими лучами и если рассматривать только одну определенную кристаллическую плоскость h_1, h_2, h_3, то, согласно (1), отражения от нее будут происходить, только если она ориентирована таким образом, что угол φ между падающим лучом и этой плоскостью имеет значение, определяемое соотношением (1). Но он, естественно, не зависит от абсолютной ориентации кристалликов в пространстве: лучи, отраженные от плоскости h_1, h_2, h_3, образуют конус, у которого половина угла при вершине ϑ равна 2φ, поскольку ось конуса соответствует направлению падающего луча, в то время как любая прямая линия на его поверхности есть отраженный луч.

Обычно, однако, вдоль этой конической поверхности распространяется не только излучение, отраженное от отдельной плоскости h_1, h_2, h_3 и рассмотренное только что. Напротив, на том же самом конусе соберется и излучение, отраженное от кристаллических плоскостей, полученных из данной путем перестановки индексов h_1, h_2, h_3 или изменения знаков

у некоторых из них. В каждом из этих случаев выражение $h_1^2 + h_2^2 + h_3^2$, а значит, как явствует из (1), и угол $\vartheta = 2\varphi$, остается тем же самым. Легко подсчитать, что в общем случае имеется 48 таких кристаллических плоскостей. В частных случаях это число может быть значительно меньше. Здесь имеют место следующие правила:

α) если совпадают два индекса, число плоскостей равно $48/2 = 24$;

β) если совпадают три индекса, число плоскостей есть $48/(2 \times 3) = 8$;

γ) если один из индексов равен нулю, результат умножается на 1/2;

δ) если два индекса равны нулю, результат нужно умножить еще на 1/4.

Число плоскостей, относящихся к одному конусу, может превысить 48, если имеются две разные тройки индексов с одинаковыми значениями суммы квадратов (например, 3, 3, 3, и 5, 1, 1). Если расположить тройки индексов в порядке возрастания сумм их квадратов, то, согласно (1), последовательность этих сумм соответствует последовательности конусов с увеличивающимися углами при вершине. Мы полагаем, что линии на наших фотографиях представляют собой пересечение этих конусов с полоской пленки, изогнутой по окружности.

Если это так, то, измеряя углы ϑ, соответствующие отдельным линиям, можно установить, что последовательные значения $\sin^2(\vartheta/2)$ пропорциональны целым числам, в соответствии с соотношением (1). Как будет показано в следующем параграфе, фактически наши фотографии согласуются с этим утверждением.

На опыте было обнаружено, что в некоторых случаях отражения, соответствующие тройкам индексов и расположенные в порядке возрастания сумм их квадратов, полностью отсутствовали в виде линии на фотографиях. Это обстоятельство можно интерпретировать только на основе специальной формы структурного фактора, который должен обращаться в нуль для этих направлений. Таким образом, отсутствующие линии позволяют прийти к выводам, касающимся структуры S и, следовательно, относительных положений атомов, считающихся центрами излучения. По существу это совпадает с рассуждениями Брэгга. Такие рассуждения приводят, в частности, к выводу (см. ниже, § 3), что LiF образует решетку, аналогичную NaCl, KCl и т. п., точки которой заняты попеременно атомами Li и F, в то время как так называемый аморфный кремний имеет структуру решетки, такую же, как и у алмаза. Последнее утверждение особенно интересно, потому что в периодической системе Si расположен прямо под C.

§ 3. Обсуждение трех примеров

а) На рис. 1 показана с соблюдением масштаба репродукция пленки, полученной при облучении стерженька, спрессованного из очень тонкого порошка LiF. Первичное излучение состояло главным образом из K-серии, испускаемой медной мишенью. Всего на оригинале можно было различить 16 линий. Измерения на фотографии дали цифры, приведенные

Таблица 1

LiF; излучатель — медь

Плотность	ϑ, град	$\sin(\vartheta/2)$	h_1, h_2, h_3	$\frac{\sin(\vartheta/2)}{\sqrt{h_1^2+h_2^2+h_3^2}}$	Число плоскостей	Интенсивность
Оч. сл.	30.0	0.259	1, 1, 1	0.150	8	—
Сл.	33.8	0.290	1, 1, 1	0.168	8	—
Сил.	**37.8**	**0.323**	**1, 1, 1**	**0.187**	**8**	**3.85**
Сил.	**44.2**	**0.377**	**2, 0, 0**	**0.189**	**6**	**10.2**
Сл.	56.2	0.472	2, 2, 0	0.167	12	—
Сил.	**63.8**	**0.528**	**2, 2, 0**	**0.187**	**12**	**10.2**
Оч. сл.	67.4	0.554	3, 3, 1	0.167	24	—
Оч. сл.	71.4	0.583	2, 2, 2	0.168	8	—
Ср.	**76.6**	**0.620**	**3, 1, 1**	**0.187**	**24**	**3.15**
Ср.	**80.8**	**0.647**	**2, 2, 2**	**0.187**	**8**	**4.51**
Ср.	**97.8**	**0.753**	**4, 0, 0**	**0.188**	**6**	**1.86**
Сл.	**111.0**	**0.824**	**3, 3, 1**	**0.189**	**24**	**1.82**
Сил.	**116.0**	**0.848**	**4, 2, 0**	**0.190**	**24**	**8.10**
Сил.	**137.6**	**0.932**	**4, 2, 2**	**0.190**	**24**	**6.75**
Оч. сл.	153.2	0.937	4, 4, 0	0.172	12	—
Сил.	**166.6**	**0.993**	**3, 3, 3** **5, 1, 1**	**0.191**	**8** **24**	**1.71**

в столбце 2 табл. 1. Они представляют собой значения угла ϑ (в градусах), равные половине максимального угла соответствующего конуса. Первый столбец содержит обозначения: оч. сл. — очень слабая, сл. — слабая, ср. — средняя, сил. — сильная, — которые представляют собой оценки плотности линий.

Согласно Мозли, бо́льшая часть интенсивности излучения Cu сосредоточена в α-линии (длина волны $1.549 \cdot 10^{-8}$ см); следующая по интенсивности линия, принадлежащая той же самой серии, — это β-линия с длиной волны $1.402 \cdot 10^{-8}$ см. Первый шаг в определении значений $\sin(\vartheta/2)$, приведенных в табл. 1, заключается в нахождении отношений $1.402 : 1.549$, поскольку, согласно (1), если α- и β-линии отражаются от одной и той же решеточной плоскости, связанное с ними отношение значений $\sin(\vartheta/2)$ должно быть пропорционально отношению длин волн.

Учитывая отношения интенсивностей линий, 6 линий мы исключили. Оставшиеся данные в табл. 1 набраны жирным шрифтом. Мы считаем их относящимися только к α-линии. Далее важно было определить индексы отражающих плоскостей. Вскоре удалось установить, что единственная структура, описывающая данные опыта, состоит из чередующихся атомов Li и F, равноотстоящих друг от друга. В такой решетке как атомы Li, так и атомы F получаются параллельными смещениям гранецентрированного куба. Мы будем считать 4 атома Li образующими базис элементарного куба; их координаты суть

$$p_1 = 0, \quad q_1 = 0, \quad r_1 = 0;$$
$$p_2 = 0, \quad q_2 = 1/2, \quad r_2 = 1/2;$$
$$p_3 = 1/2, \quad q_3 = 0, \quad r_3 = 1/2;$$
$$p_4 = 1/2, \quad q_4 = 1/2, \quad r_4 = 0.$$

Аналогично для атомов F

$$p_1 = 1/2, \quad q_1 = 1/2, \quad r_1 = 1/2;$$
$$p_2 = 1/2, \quad q_2 = 1, \quad r_2 = 1;$$
$$p_3 = 1, \quad q_3 = 1/2, \quad r_3 = 1;$$
$$p_4 = 1, \quad q_4 = 1, \quad r_4 = 1/2.$$

Выражение для структурного фактора, основанное на этих данных, имеет вид

$$S = \{A_{\text{Li}} + \exp[i\pi(h_1 + h_2 + h_3)]A_{\text{F}}\}\{1 + \exp[i\pi(h_2 + h_3)] + \\ + \exp[i\pi(h_3 + h_1)] + \exp[i\pi(h_1 + h_2)]\}, \qquad (3)$$

где A_{Li} — амплитуда, описывающая рассеяние атомом Li, а A_{F} — амплитуда, описывающая рассеяние атомом F.

Из такой формы S следует, что:

α) решеточные плоскости с индексами смешанной четности не отражают;

β) интенсивность отражения плоскостями с нечетными индексами пропорциональна $16\,(A_{\text{Li}} - A_{\text{F}})^2$;

γ) интенсивность отражения плоскостями с четными индексами пропорциональна $16\,(A_{\text{Li}} + A_{\text{F}})^2$.

Несомненно, A_{Li} гораздо меньше, чем A_{F}, поскольку атомные веса Li и F равны соответственно 7 и 19. Обе системы плоскостей, определенные в пунктах β) и γ), будут, следовательно, иметь заметную отражательную способность.

Если расположить тройки индексов в порядке возрастания сумм их квадратов и при этом в силу пункта α) опустить индексы разной четности, то получатся группы выделенных жирным шрифтом индексов в столбце 4 таблицы. Если модель правильна, все наблюдавшиеся линии должны давать одно значение величины

$$\sin(\vartheta/2) \Big/ \sqrt{h_1^2 + h_2^2 + h_3^2}.$$

То, что это на самом деле так, показывают выделенные цифры в столбце 5 таблицы. То, что эти цифры немного меняются в пределах от 0.187 до 0.191, что составляет всего лишь приблизительно 2 %, легко объяснить тем фактом, что стерженек расположен не строго в центре камеры.

Проверкой может служить тот же самый расчет, проделанный с числами в таблице, напечатанными светлым шрифтом и относящимися к

β-линии. Они тоже дают хорошее постоянство вышеприведенного отношения и тем самым подтверждают модель. Единственным исключением является очень слабая линия в верхней строчке таблицы. Неясно, существует ли она на самом деле. Тем не менее мы ее включили, так как мы хотели, чтобы таблица в точности отражала ход исследования. А мы сначала измеряли линии, не построив еще таблицы, которая отражала бы ожидаемые закономерности, а затем мы установили эти численные закономерности, не принимая во внимание фотографий.

Табл. 1 дополняется столбцом 6, в котором для каждой линии приведены числа решеточных плоскостей, дающих вклад в интенсивность, в то время как столбец 7 содержит значения относительных интенсивностей, вычисленных по формуле предыдущего параграфа, дающей зависимости интенсивности от $h_1^2 + h_2^2 + h_3^2$. Поскольку эти значения можно сравнить только с грубо оцененными интенсивностями в первом столбце, α полагалось равным нулю, и, таким образом, влиянием теплового движения мы пренебрегали. A_{Li} считалось равным 7, а A_{F} — равным 19. Цифры лишь грубо соответствуют данным столбца 1.

Определяя по формуле (1) ребро элементарного куба Li с помощью среднего значения цифр в столбце 5 таблицы, относящихся к α-линии, и полагая $\lambda_\alpha = 1.549 \cdot 10^{-8}$см, мы получаем

$$a = 4.11 \cdot 10^{-8} \text{ см};$$

β-линии на фотографии с $\lambda_\beta = 1.409 \cdot 10^{-8}$ см дают

$$a = 4.17 \cdot 10^{-8} \text{ см}.$$

Оба значения совпадают в пределах ожидаемой погрешности эксперимента.

б) На рис. 2 показана фотография рассеяния тем же самым стерженьком из LiF, но на этот раз мишень в рентгеновской трубке была из платины. Можно видеть, что теперь линии теснее и присутствуют в большем числе, чем на предыдущей фотографии. Табл. 2 численно показывает, что это связано с меньшим значением $\lambda_\alpha = 1.316 \cdot 10^{-8}$ см для L-излучения платины, эффективного в этом случае. Построена эта таблица в точности так же, как и табл. 1; выделенные жирным шрифтом строчки соответствуют α-излучению. Строчки, соответствующие β-излучению с длиной волны $\lambda_\beta = 1.121 \cdot 10^{-8}$ см, набраны светлым шрифтом. Столбец 5 демонстрирует постоянство величины

$$\sin(\vartheta/2) \Big/ \sqrt{h_1^2 + h_2^2 + h_3^2}$$

для α-линии, выполняющееся с очень высокой точностью. В таблице представлены все плоскости, которые могут излучать. Из таблицы находится среднее значение этого отношения, равное 0.1634. Полагая $\lambda = 1.316 \times \times 10^{-8}$, мы находим, что ребро элементарного куба LiF равно

$$a = 4.03 \cdot 10^{-8} \text{ см}.$$

Таблица 2

LiF, излучатель — платина

Плотность	ϑ, град	$\sin(\vartheta/2)$	h_1, h_2, h_3	$\frac{\sin(\vartheta/2)}{\sqrt{h_1^2+h_2^2+h_3^2}}$	Число плоскостей	Интенсивность
Ср.	28.6	0.247	1, 1, 1	0.143	8	—
Сил.	**32.8**	**0.283**	**1, 1, 1**	**0.164**	**8**	**3.85**
Сил.	**38.2**	**0.327**	**2, 0, 0**	**0.163**	**6**	**10.2**
Ср.—сил.	43.6	0.372	2, 2, 0	0.132	12	—
Ср.	**54.2**	**0.456**	**2, 2, 0**	**0.165**	**12**	**10.2**
Сл.	**65.8**	**0.543**	**3, 1, 1**	**0.164**	**24**	**3.15**
Сл.	**69.2**	**0.568**	**2, 2, 2**	**0.164**	**8**	**4.51**
Оч. сл.	75.8	0.614	4, 2, 0	0.137	24	—
Оч. сл.	**81.8**	**0.655**	**4, 0, 0**	**0.164**	**6**	**1.86**
Оч. сл.	**90.6**	**0.710**	**3, 3, 1**	**0.163**	**24**	**1.82**
Ср.—сил.	**93.6**	**0.722**	**4, 2, 0**	**0.163**	**24**	**8.10**
Ср.—сил.	**105.8**	**0.797**	**4, 2, 2**	**0.163**	**24**	**6.75**
Сл.—оч. сл.	109.6	0.817	5, 3, 1	0.138	48	—
Сл.	**115.4**	**0.845**	**3, 3, 3** **5, 1, 1**	**0.163**	**8** **24**	**1.71**
Ср.	**134.4**	**0.922**	**4, 4, 0**	**0.163**	**12**	**2.54**
Ср.	**149.2**	**0.964**	**5, 3, 1**	**0.163**	**48**	**1.71**
Сил.	**155.4**	**0.975**	**4, 4, 2** **6, 0, 0**	**0.162**	**24** **12**	**5.63**

Среднее значение, полученное с помощью предыдущей фотографии на том же самом материале и излучателе Cu, было

$$a = 4.14 \cdot 10^{-8} \text{ см}.$$

в) На рис. 3 показана фотография, полученная с «аморфным кремнием» в качестве излучающего вещества. Даже при поверхностном осмотре эта фотография обнаруживает связь между интерференционной картиной и кристаллической структурой по наличию малых темных точек, распределенных вдоль линий. Эти точки, очевидно, происходят от немного бóльших кристалликов, которые, будучи расположены случайным образом, оказались ориентированы так, что отражают излучение мишени из Cu. Таким образом, чисто качественное исследование данной фотографии доказывает нашу точку зрения. Цифры табл. 3 указывают также и на количественное соответствие. Построена она таким же образом, как и табл. 1. Единственное отличие состоит в том, что модель, использованная для LiF, теперь не годится. А именно: на этот раз среди троек индексов, расположенных в порядке возрастания сумм их квадратов в столбце 5, отсутствуют не только индексы смешанной четности, но также и те четные индексы, чья сумма $h_1 + h_2 + h_3$ не кратна 4. Отсутствие отражений монохроматического излучения от плоскостей этого специального типа характерно для брэгговской модели алмаза. Согласно этой модели,

Таблица 3

Si, излучатель — медь

Плотность	ϑ, град	$\sin(\vartheta/2)$	h_1, h_2, h_3	$\frac{\sin(\vartheta/2)}{\sqrt{h_1^2+h_2^2+h_3^2}}$	Число плоскостей	Интенсивность
Оч. сл.	26.0	0.225	1, 1, 1	0.130	8	—
Сил.	**28.8**	**0.248**	**1, 1, 1**	**0.143**	**8**	**1.33**
Оч. сл.	43.2	0.369	2, 2, 0	0.130	12	—
Сил.	**47.8**	**0.405**	**2, 2, 0**	**0.143**	**12**	**1.50**
Сл.	51.8	0.437	3, 1, 1	0.132	24	—
Ср.—сил.	**56.2**	**0.471**	**3, 1, 1**	**0.142**	**24**	**1.09**
Оч. сл.	63.0	0.522	4, 0, 0	0.131	6	—
Ср.	**68.6**	**0.563**	**4, 0, 0**	**0.141**	**6**	**0.275**
Ср.	**76.6**	**0.620**	**3, 3, 1**	**0.142**	**24**	**0.630**
Оч. оч. сл.	81.2	0.651	4, 2, 2	0.133	24	—
Ср.—сил.	**87.4**	**0.691**	**4, 2, 2**	**0.141**	**24**	**1.00**
Ср.	**94.8**	**0.736**	**3, 3, 3** **5, 1, 1**	**0.142**	**8** **24**	**0.595**
Оч. оч. сл.	99.0	0.760	4, 4, 0	0.134	12	—
Сл.—ср.	107.2	0.805	4, 4, 0	0.142	12	0.375
Ср.—сил.	114.0	0.839	5, 3, 1	0.142	48	0.690
Ср.—сил.	127.4	0.896	6, 2, 0	0.142	24	0.600
Оч. оч. сл.	132.4	0.915	4, 4, 4	0.132	8	—
Ср.	136.0	0.927	5, 3, 3	0.141	24	0.278
Сл.	146.2	0.957	7, 1, 4	0.134	48	—
Ср.	158.8	0.983	4, 4, 4	0.142	8	0.167

элементарный куб, с помощью которого строится решетка, включает 8 базисных точек, из которых можно построить решетку, с относительными координатами

$$p_1 = 0, \quad q_1 = 0, \quad r_1 = 0; \quad p_2 = 0, \quad q_2 = 1/2, \quad r_2 = 1/2;$$
$$p_3 = 1/2, \quad q_3 = 0, \quad r_3 = 1/2; \quad p_4 = 1/2, \quad q_4 = 1/2, \quad r_4 = 0;$$
$$p_5 = 1/4, \quad q_5 = 1/4, \quad r_5 = 1/4; \quad p_6 = 1/4, \quad q_6 = 3/4, \quad r_6 = 3/4;$$
$$p_7 = 3/4, \quad q_7 = 1/4, \quad r_7 = 3/4; \quad p_8 = 3/4, \quad q_8 = 3/4, \quad r_8 = 1/4.$$

Соответственно структурный фактор имеет вид

$$S = \left\{1 + \exp\left[i\frac{\pi}{2}(h_1 + h_2 + h_3)\right]\right\} \times$$
$$\times \{1 + \exp[i\pi(h_2 + h_3)] + \exp[i\pi(h_3 + h_1)] + \exp[i\pi(h_1 + h_2)]\}.$$

Он обнаруживает описанное выше поведение, соответствующее данным таблицы.

Воспользовавшись средним значением набранных жирным шрифтом цифр в столбце 5 таблицы, которые соответствуют линии Cu_α, мы находим, что ребро основного куба Si оказывается равным

$$a = 5.46 \cdot 10^{-8} \text{ см}.$$

Набранные светлым шрифтом цифры, соответствующие β-линии, дают значение

$$a = 5.31 \cdot 10^{-8} \text{ см}$$

— в хорошем соответствии с первым значением.



Рис. 4.

г) На рис. 4 показана фотография, полученная с графитом [6] (излучатель — медь). На основании ее можно заключить, что графит принадлежит к тригональной системе и имеет 12 атомов в ромбоэдрической элементарной ячейке. Длина ребра ее оценивается как $4.69 \cdot 10^{-8}$ см. [7]

Литература

1. *Debye P.*, Ber. Ges. Wiss. Göttingen, 1915, Feb., 27; Ann. Physik, 1915, **46**, 809. (*Статья 2 раздела I*)
2. *Friedrich W.*, *Knipping P.*, *Laue M. v*, Sitzungsber. Bayer. Akad. Wiss., 1912, 315.
3. *Friedrich W.*, Phys. Ztschr., 1913, **14**, 317.
4. *Laue M. v.*, Enz. math. Wiss., **24**, 457.
5. *Debye P.*, Ann. Physik, 1914, **43**, 49.

[6] Исследовались графит из Флинца (Бавария), который нам любезно предоставил проф. Тамман, так же как и цейлонский графит от Норенбергской карандашной фабрики (Й. Фабер) и графит от Л. Э. С. Хардтмута. Этим господам мы благодарны за предоставление образцов.

[7] Более детально этот вопрос, так же как правила количественного анализа фотографий, полученных для любой кристаллической системы, будут освещены в ближайшем будущем.

Статья 4

АТОМНАЯ СТРУКТУРА

(Совместно с П. Шеррером)

Поступила в редакцию
11 июля 1918 г.

Мы убеждены сегодня, что атомы следует рассматривать как планетные системы из движущихся электрически заряженных масс. Из этого убеждения вытекает наша задача — исследовать эти планетные системы столь же детально, как это делают в своей области астрономы, чтобы на основе полученной картины мы смогли понять все проявления атома. Нет сомнения, что огромное количество экспериментального материала, не превзойденного по точности, который был собран в течение продолжительного времени в опытах по спектральному анализу, будучи интерпретировано в духе квантовой теории Бора, сыграет в этой связи главную роль. С этой точки зрения, однако, было бы совершенно неправильно, имея в виду эту главную цель, пренебрегать многими другими явлениями, связанными со структурой атома, даже если их количественное исследование доступно в гораздо меньшей мере, чем определение длин волн. Задача очень большой важности, а именно объяснение химической валентности, по-видимому, едва ли связана со спектральными наблюдениями, которые относятся главным образом к свободным атомам. Было высказано предположение, что валентности могут быть связаны с элементарным квантом. В одном примере можно даже говорить, что это условие выполняется, если считать, что в модели молекулы водорода связь между атомами, указывающую валентность в химической формуле, можно с успехом заменить одноквантовым электронным кольцом. Но немедленно возникает вопрос, могут ли электронные кольца не только в случае молекулы водорода, а и в других случаях играть роль валентных связей и, в частности, можно ли их существование установить экспериментально. В связи с этим возникает вопрос, представляющий для нас особый интерес, когда мы детально рассматриваем равновесие сил в кристалле и стараемся понять, почему возможно образование кристаллических структур.

Из того условия, что электростатический потенциал удовлетворяет уравнению электростатики, немедленно следует, что нигде в пространстве он не может принимать максимального или минимального значения. Это значит, что кристалл, в котором предполагается наличие только электростатических сил, действующих между атомами, никогда не может находиться в устойчивом равновесии. Соблазнительно обойти эту трудность, привлекая представление о квантованных электронных кольцах в указанном выше смысле. В беседах мы убеждались снова и снова, что попытки реализовать эту идею для количественных расчетов предпринимаются с разных сторон.

Однако именно в случае кристаллов мы находимся в выгодном положении, так как можем непосредственно проверить на опыте применимость основного понятия электронных колец. Этот факт тесно связан с одним моментом в теории интерференции фон Лауэ (см., например, статью [1]), который рассматривается в ней только формально. Эта теория основана на предположении, что атом под действием излучения испускает в пространство вторичное излучение, фаза которого фиксирована по отношению к фазе падающей волны, а амплитуда и пространственное распределение тоже определены. Однако относительно природы этих последних величин не делается каких бы то ни было предположений. Все это фон Лауэ выразил только феноменологически, вводя неопределенный коэффициент излучения ψ, специальные свойства которого для непосредственных целей теории фон Лауэ знать не требуется. Скоро, однако, стала ясной важность более детального определения величины ψ. Как известно, прогресс, достигнутый Брэггом, стал возможен в значительной мере благодаря предположению, что эти коэффициенты (по крайней мере приближенно) пропорциональны атомному весу рассеивающего атома. Видимо, Брэггу не пришло в голову, и было вряд ли замечено другими, что это предположение противоречит полученным ранее экспериментальным данным по рассеянию рентгеновских лучей, которые считаются правильными. Баркла [2] ранее обобщил свои результаты относительно коэффициента рассеяния s, измеренного обычным образом, в веществе с плотностью ρ (по крайней мере для веществ с малым атомным весом) в виде формулы

$$s/\rho = 0.2. \quad (1)$$

Символ s обозначает полное излучение, рассеянное в 1 с 1 см³ вещества, если первичное излучение имеет интенсивность, всюду равную единице. Обозначая через σ коэффициент рассеяния атома (так что атом, облучаемый с интенсивностью J, рассеивает в 1 с полную энергию σJ), мы имеем

$$s = \sigma\rho/Am_{\text{H}},$$

где A — атомный вес, а m_{H} — масса атома водорода. Тогда закон Баркла принимает вид

$$\sigma = 0.2m_{\text{H}}A, \quad (2)$$

т. е. рассеянная атомом энергия пропорциональна атомному весу. Однако Брэгг предполагает ту же самую пропорциональность имеющей место для амплитуды рассеянного излучения — и все же оба предположения оказываются правильными. Разумеется, это можно понимать только так, что оба предположения — приближения для правильного закона, справедливые при разных внешних условиях.

Закон Баркла имел то преимущество, что он не остался без теоретического обоснования. Если с помощью классической электродинамики вычислить излучение, рассеянное отдельным, совершенно свободным электроном, на который падает рентгеновский луч интенсивности J, возника-

ющее вследствие вынужденного движения электрона под действием первичного излучения, получится выражение [3]

$$\frac{8\pi}{3}\frac{\varepsilon^4}{\mu^2c^4}J.$$

Здесь ε — заряд, а μ — масса электрона, c — скорость света. Согласно этому выражению, для излучения, рассеянного электроном, характерна полная независимость от длины волны падающего излучения. Если на один атом приходится Z электронов, мы считаем, что коэффициент рассеяния

$$\sigma = \frac{8\pi}{3}\frac{\varepsilon^4}{\mu^2c^4}Z. \tag{3}$$

Осталось только подставить вместо Z величину $A/2$ в соответствии с интерпретацией периодической системы элементов по данным рентгеновских исследований, чтобы прийти к закону Баркла в виде

$$\sigma = \frac{4\pi}{3}\frac{\varepsilon^4}{\mu^2c^4}A.$$

Численный множитель имеет правильное значение, поскольку при $\varepsilon = 4.77\cdot10^{-10}$, $\varepsilon/\mu = 5.30\cdot10^{-17}$ и $c = 3.00\cdot10^{10}$ мы имеем

$$\frac{4\pi}{3}\frac{\varepsilon^4}{\mu^2c^4} = 0.27\cdot10^{-24},$$

в то время как множитель $0.2m_{\mathrm{H}}$ в соотношении (2) имеет значение

$$0.2m_{\mathrm{H}} = 0.33\cdot10^{-24}.$$

Связь между этими рассуждениями и законом Брэгга заключается, по нашему мнению, в замечании, опубликованном в 1915 г. одним из нас [4], которое представляет собой отправную точку для исследования, выполненного нами впоследствии. Там было показано, что допустимо сохранить основную идею о том, что рассеянное излучение генерируется электронами, поскольку для рентгеновских лучей с длинами волн, бо́льшими по сравнению с межэлектронным расстоянием, электроны в атоме будут колебаться в фазе и, следовательно, должны складываться не интенсивности, а амплитуды рассеянного излучения. Это означает, что σ нужно определять не по формуле (3), а по формуле

$$\sigma = \frac{8\pi}{3}\frac{\varepsilon^4}{\mu^2c^4}Z^2. \tag{4}$$

При $Z = A/2$ это дает закон Брэгга.

Исследование условий применимости этого выражения (сводящееся по существу к расчету интерференций) показывает, что для любой достаточно малой длины волны можно указать телесный угол вокруг первичного луча, в котором справедлив закон Брэгга $\sigma \backsim A^2$. Соответствующий

угол раствора уменьшается с уменьшением длины волны первичного излучения. Вне этого телесного угла быстро происходит переход к закону Баркла $\sigma \backsim A$.

Так можно понять, почему в опытах Брэгга, где в основном использовались малые углы отражения, пропорциональность амплитуды атомному весу являлась хорошим приближением.

Если допустить справедливость изложенных рассуждений, можно сформулировать важный результат, имеющий значение для последующего: *Рассеяние рентгеновских лучей вызывается одними только электронами. Измерения интенсивности представляют собой измерения интерференционных явлений, обусловленных электронами; таким образом, они позволяют получить сведения относительно числа и положения электронов.*

Тот факт, что в зависимости от условий опыта наблюдаются как закон Брэгга, так и закон Баркла, свидетельствует, что область длин волн, где интерференция, о которой идет речь, играет существенную роль, доступна эксперименту. Ниже делается попытка использовать эти соображения и проделать количественные оценки применительно к трем вопросам, которые будут рассмотрены в трех следующих параграфах.

§ 1. Вопрос об электронных кольцах как связывающих элементах кристаллической структуры

Поскольку электроны — источник рассеяния, то то, что обычно называется координатами атома в теории кристаллической интерференции, не связано непосредственно с положением ядра и, таким образом, с основной массой атома. Соответственно, вообще говоря, атом, т. е. фактически его «электронное облако», нельзя заменить излучающей точкой. Иными словами, в опытах по интерференции атомы должны обнаружить внутреннюю структуру. Правда, простой расчет, который мы здесь не будем воспроизводить, показывает, что влияние атомной структуры в интерференционных опытах будет сказываться только на интенсивности, что, разумеется, делает это влияние менее резким. Однако эти соображения достаточны, например, чтобы установить, что нельзя говорить о противоречии, если, с одной стороны, поверхностное исследование рентгеновских диаграмм KCl и NaCl не обнаруживает различий между двумя структурами и в то же время, с другой стороны, опыты по фигурам травления на этих двух веществах относят их к различным группам.

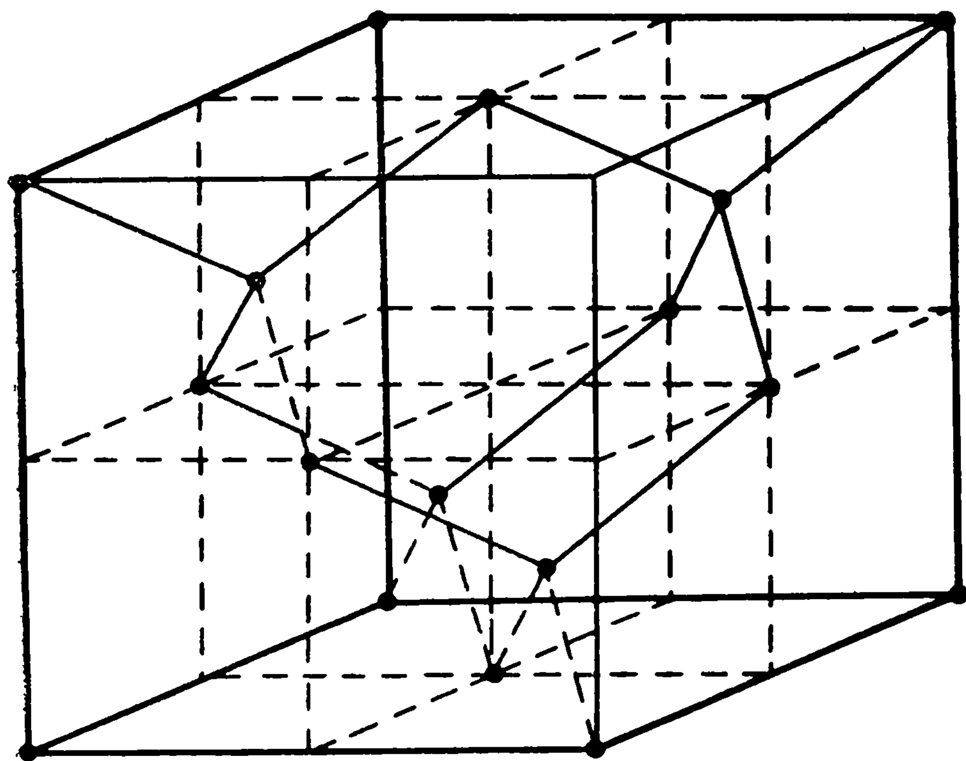


Рис. 1.

В особых случаях, однако, этот эффект может быть резким. Примером может служить алмаз, если валентные связи следует на самом деле заменить электронными кольцами (рис. 1).

Будем, например, считать электронное кольцо состоящим из двух электронов, вращающихся в плоскости, перпендикулярной к связи; тогда каждый атом C отдал бы четыре электрона, соответствующие его четырем валентностям. При этом каждый атом сохранял бы два электрона, которые могли бы участвовать в рассеянии. Но центр каждой валентной связи должен был бы также считаться занятым двумя электронами и, следовательно, рассеивать с такой же силой. Отсюда немедленно следует, что на рассеяние достаточно длинных волн это воображаемое кольцо должно влиять таким же образом, как если бы два вращающихся электрона располагались в его центре.

Получается, таким образом, новая модель с новым структурным фактором S. В то время как по обычной теории структурный фактор имеет вид [1]

$$S = 6\left\{1 + \exp\left[i\frac{\pi}{2}(h_1 + h_2 + h_3)\right]\right\} \times$$
$$\times \{1 + \exp[i\pi(h_1 + h_2)] + \exp[i\pi(h_2 + h_3)] + \exp[i\pi(h_3 + h_1)]\}, \quad (5)$$

теперь он получается равным

$$S' = 2\left(\left\{1 + \exp\left[i\frac{\pi}{2}(h_1 + h_2 + h_3)\right]\right\} + \exp\left[i\frac{\pi}{4}(h_1 + h_2 + h_3)\right] \times\right.$$
$$\times \left\{1 + \exp\left[i\frac{\pi}{2}(h_1 + h_2)\right] + \exp\left[i\frac{\pi}{2}(h_2 + h_3)\right] + \right.$$
$$\left.\left. + \exp\left[i\frac{\pi}{2}(h_3 + h_1)\right]\right\}\right)\{1 + \exp[i\pi(h_1 + h_2)] + \exp[i\pi(h_2 + h_3)] +$$
$$+ \exp[i\pi(h_3 + h_1)]\}. \quad (5')$$

В первом столбце табл. 1 даны индексы отражающих плоскостей в порядке возрастания угла отражения. Во втором столбце приведены квадраты абсолютных значений фактора S, деленные на 64, которые

Таблица 1

Индексы	$\lvert S \rvert^2/64$	$\lvert S' \rvert^2/64$	Индексы	$\lvert S \rvert^2/64$	$\lvert S' \rvert^2/64$
(111)	18	11.6	(222)	0	16
(002)	0	0	(004)	36	4
(022)	36	4	(113)	18	2
(113)	18	0.34	(024)	0	0

[1] В соответствии с изложенными соображениями, амплитуда положена равной числу электронов, а не атомному весу.

могут служить грубой мерой ожидаемой интенсивности отраженного излучения. В третьем столбце приведены значения величины $|S'|^2/64$.

Следует заметить, что в табл. 1 содержатся все возможные отражения для длины волны $\lambda = 1.58 \cdot 10^{-8}$ см, соответствующие приблизительно излучению Cu_α. Для более коротких волн возможно больше отражений, а для более длинных — меньше.

Из таблицы видно прежде всего, что отражения (002) и (024) гасятся вследствие внутренней интерференции для модели с электронными кольцами, так же как и для обычной модели,[2] в то время как отражение (222), т. е. отражение второго порядка от октаэдрической плоскости, должно быть сильным.

Брэгг не смог наблюдать этого отражения. Контрольная фотография, сделанная по нашему методу с алмазным порошком, не обнаружила, несмотря на большую чувствительность фотографического метода, линии в том месте пленки, которое соответствовало бы отражению (222), в то время как соседняя линия (004) была ясно видна. Далее, сразу же видно, что распределение интенсивностей на диаграмме совсем не соответствует серии цифр в третьем столбце таблицы.

Таким образом, мы приходим к выводу, что *электронные кольца, аналогичные тем, что фигурируют в модели H_2, не обусловливают взаимных связей между атомами С в алмазе.* Естественно предположить, что дело обстоит так же и в других случаях. На самом деле *мы не могли обнаружить ни одного примера, когда электронное кольцо действовало бы как связь в кристалле.*

§ 2. Подсчет числа электронов, связанных с атомами

Согласно сказанному во введении, амплитуда рассеяния на атоме, рассматриваемом как электронная система с z электронами, для достаточно длинных волн пропорциональна z. Предположение Брэгга — грубая формулировка этого закона. Тот же самый закон прямой пропорциональности можно ожидать для произвольных длин волн, если достаточно мал угол рассеяния. Или точнее: пропорциональность амплитуды величине z — предельный закон, справедливый при любых длинах волн для угла рассеяния, стремящегося к нулю. Множитель в этом законе теоретически известен. Таким образом, абсолютное определение числа электронов требует абсолютного измерения интенсивности рассеянного излучения. В случае кристалла с несколькими сортами атомов вместо абсолютных измерений можно произвести относительное измерение чисел электронов у отдельных атомов, которое требует гораздо меньше работы, так как основано на измерении относительных интенсивностей.

Если принять точку зрения, что пропорциональность z, о которой говорилось выше, выполняется для всех углов рассеяния, легко найти

[2] Отражение (002) обозначает отражение второго порядка от гексаэдрической плоскости (001); аналогичным образом нужно понимать обозначение (024) и т. д.

несколько случаев, для которых можно быть уверенным в справедливости этого закона, чтобы без особого труда решить вопрос об электронах, связанных с атомами.

Пусть ниже обычные химические символы атомов обозначают амплитуду излучения, рассеянного этим атомом. Тогда, например, структурный фактор для сильвита (KCl) можно записать следующим образом:

$$S = \{1 + \exp[i\pi(h_1 + h_2)] + \exp[i\pi(h_2 + h_3)] + \exp[i\pi(h_3 + h_1)]\} \times \times \{K + Cl \exp[i\pi(h_1 + h_2 + h_3)]\}.$$

Из структуры первого множителя видно, что плоскости со смешанными индексами (включающими как четные, так и нечетные числа) не отражают. Второй множитель указывает, что отраженная амплитуда пропорциональна K + Cl для плоскостей с четной суммой индексов и K—Cl для плоскостей, у которых сумма индексов нечетная.

Брэгг исследовал сильвит и установил, что в пределах точности его измерений плоскости с нечетной суммой индексов не отражают. Если этот результат абсолютно правильный, он означает

$$K = Cl. \qquad (6)$$

В свободном состоянии у K 19 электронов, а у Cl — 17. Если амплитуда пропорциональна числу электронов, обычные атомы не могут удовлетворить соотношению (6). Если, однако, атом калия отдал электрон атому хлора, то K = 18 и Cl = 18 и условие (6) выполняется. Если бы мы считали, что измерения Брэгга строго подтверждают соотношение (6), то отсюда следовало бы, что в кристалле присутствуют не атомы калия и хлора, а их ионы, которые несут один элементарный заряд, а именно положительный для иона K и отрицательный для иона Cl.

Однако достигнутая Брэггом чувствительность была недостаточно высока, чтобы сделать такое утверждение, поскольку здесь возникает вопрос, можно ли заметить отражение интенсивности $(K - Cl)^2 = 2^2 = 4$ рядом с отражением интенсивности $(K + Cl)^2 = 36^2 = 1296$. Но этот вопрос можно разрешить нашим фотографическим методом. Среди прочих веществ мы использовали в качестве материала для исследования фторид натрия. Фотография показывает, что структура фторида натрия аналогична структуре KCl и NaCl. Табл. 2 содержит результаты обсчета для фотографии излучения, рассеянного NaF. Фотография делалась для случая, когда излучателем была медь. Цифры, набранные жирным шрифтом, относятся к линии Cu_α,а набранные светлым шрифтом — к линии Cu_β. Постоянство значений в последнем столбце таблицы указывает, что мы имеем дело с регулярным кристаллом.

Мы хотим обсудить следующий принципиальный вопрос: обычно Na = 11, а F = 9. Если в кристалле присутствуют ионы, несущие один элементарный заряд, то Na = 10 и F = 10 и следовало бы ожидать, что плоскости с нечетными суммами индексов не отражают. В таблице мы отметили звездочкой три линии, для которых, согласно третьему столбцу, сумма индексов нечетна и которые, несмотря на это, существуют. Хотя

Таблица 2

Интенсивность	sin (ϑ/2)	Индексы	$\frac{\sin(\vartheta/2)}{\sqrt{h_1^2+h_2^2+h_3^2}}$
Сл.—ср.	0.208	002	0.149
Сил.	**0.328**	**002**	**0.164**
Сл.—ср.	0.417	022	0.148
Сил.	**0.465**	**022**	**0.164**
Сл.	0.515	222	0.149
*** Сл.**	**0.542**	**113**	**0.164**
Сил.	**0.570**	**222**	**0.165**
Сл.	0.592	004	0.148
Ср.	0.658	004	0.164
Сил.	**0.734**	**024**	**0.164**
Сил.	**0.804**	**224**	**0.164**
Оч. сл.	0.837	044	0.148
*** Оч. сл.**	**0.853**	**115, 333**	**0.164**
Сл.	0.890	006, 244	0.148
Ср.	**0.930**	**044**	**0.164**
Оч. сл.	0.941	026	0.149
*** Сл.**	**0.977**	**135**	**0.165**

Примечание. Оч. сл. — очень слабая; сл. — слабая; ср. — средняя; сил. — сильная

они и слабые, но все же достаточно отчетливые, чтобы быть доступными измерению, как показано в четвертом столбце.

Если придерживаться нашей высказанной первоначально точки зрения, что рассеянная амплитуда пропорциональна числу электронов, из фотографии следует, что

$$\mathrm{Na} \neq \mathrm{F}.$$

Это можно проще всего интерпретировать как свидетельство того, что атомы не несут заряда.

С другой стороны, это предположение привело бы к большим трудностям. Насколько нам известно, отражательная способность в области остаточных лучей не исследовалась. Однако структурная аналогия с NaCl и т. п. делает весьма вероятной наличие полосы поглощения в инфракрасной области. Нам совершенно непонятно, как такую полосу можно объяснить на основе нейтральных атомов.

Обсуждение во введении непосредственно указывает на возможность и другого решения вопроса. Там было показано, что, согласно теории, улучшенный закон Брэгга (с числом электронов вместо атомных весов) есть только предельный закон для малых углов. Коме того, мы не приняли во внимание другой эффект, а именно тепловое движение атомов. Известно, что последнее по-разному уменьшает коэффициент рассеяния атомов, если они совершают тепловые движения разной амплитуды. Эту возможность нельзя отвергать, поскольку массы обоих атомов различны.

На основании ранее опубликованных формул [5], описывающих этот эффект, мы знаем, что у него наряду с целым рядом указанных там особенностей, есть и общее свойство — обращаться в нуль при угле рассеяния, стремящемся к нулю.

Это указывает, что надежные результаты можно получить, только если удастся измерить относительные коэффициенты рассеяния в опытах, где угол рассеяния стремится к нулю. Одна особенность нашей фотографии уже дает указание в этом направлении. Кроме трех линий, отмеченных звездочками, нужно было бы ожидать появления еще одной с нечетной суммой индексов, а именно линии (111). Она должна была бы появиться при

$$\sin(\vartheta/2) = 0.284$$

в самом начале пленки при очень малом угле рассеяния. Мы не смогли ее обнаружить.

Для перехода к вопросу, рассмотренному в § 3, мы сейчас расскажем об измерениях интенсивности, однозначно определяющих относительные числа электронов в LiF. LiF кристаллизуется так же, как NaCl, KCl, NaF и т. д. Есть, однако, отличие от NaF и KCl, так как в свободном состоянии $\mathrm{Li} = 3$, а $\mathrm{F} = 9$, так что не следует ожидать исчезновения отражений от плоскостей с нечетными суммами индексов, даже если «точки решетки» являются ионами. Опять-таки присутствуют только плоскости с индексами одинаковой четности. Для плоскостей с четной суммой индексов структурный фактор пропорционален $\mathrm{Li} + \mathrm{F}$, а для плоскостей с нечетной суммой индексов пропорционален $\mathrm{Li} - \mathrm{F}$.

Мы получили нашим методом новую фотографию с порошком LiF в качестве рассеивающего вещества; при этом мы заботились, чтобы величина почернения пленки не превышала значения 1.[3] Как показали Фридрих и Кох [6], в этом случае имеет место пропорциональность между почернением и интенсивностью, если последняя обусловлена рентгеновскими лучами. Разумеется, существенно, кроме того, чтобы линии, которые собираются сравнивать, были обусловлены рентгеновскими лучами одной и той же длины волны; это требование автоматически выполняется на нашей фотографии. Все сравнивавшиеся линии обусловлены K_α-излучением меди. Различные цифры, соответствующие линиям, мы получали фотометрически с помощью микрофотометра Хартмана, в котором подобно автоматически регистрирующему показания прибору Коха наблюдаемая интенсивность с помощью калиевой фотоячейки превращалась в отклонения электрометра. Сначала мы брали отклонение электрометра как меру почернения определенного места на линии. Затем мы получили от г-на Хартмана шкалу почернений, представляющую собой фотографическую пластинку с полями, имеющими известные значения почернений, которые определялись прямыми измерениями. С помощью этой шкалы наблюдавшиеся отклонения электрометра можно было пересчитать в абсо-

[3] Как известно, почернением участка пленки называется логарифм отношения интенсивности падающего света к интенсивности прошедшего.

лютные значения почернений, а те с помощью закона Фридриха—Коха — в интенсивности рентгеновских лучей. Для каждой кривой таким образом строилась кривая интенсивности; ее площадь после вычитания фонового почернения прямо пропорциональна интенсивности линии.

Чтобы получить из интенсивности наблюдаемый структурный фактор, требуется еще ввести поправку (основанную на теории), которую мы объясним в § 3. Если это проделать, то для данного случая получаются цифры, пропорциональные в нашей терминологии величинам $(\mathrm{Li}+\mathrm{F})^2$ и $(\mathrm{Li}-\mathrm{F})^2$ соответственно для углов рассеяния, при которых наблюдается данная линия. Мерой угла рассеяния служит просто сумма квадратов индексов данной линии

$$h_1^2+h_2^2+h_3^2=H^2,$$

поскольку

$$\sin^2(\vartheta/2)=\frac{\lambda^2}{4a^2}(h_1^2+h_2^2+h_3^2),$$

где λ обозначает длину волны, а a — постоянную решетки.

Таблица 3

h_1, h_2, h_3	$H^2=h_1^2+h_2^2+h_3^2$	$(\mathrm{Li}+\mathrm{F})^2$ и $(\mathrm{Li}-\mathrm{F})^2$	h_1, h_2, h_3	$H^2=h_1^2+h_2^2+h_3^2$	$(\mathrm{Li}+\mathrm{F})^2$ и $(\mathrm{Li}-\mathrm{F})^2$
1, 1, 1	3	* 107	0, 0, 4	16	46.6
0, 0, 2	4	239	1, 3, 3	19	* 7.65
0, 2, 2	8	112	0, 2, 4	20	28.8
1, 1, 3	11	* 17.6	2, 2, 4	24	17.2
2, 2, 2	12	63.8			

Табл. 3 содержит результат измерений. Интенсивности, связанные с плоскостями с нечетной суммой индексов, отмечены звездочкой: они пропорциональны $(\mathrm{Li}-\mathrm{F})^2$. Все прочие цифры относятся к плоскостям с четной суммой индексов и пропорциональны $(\mathrm{Li}+\mathrm{F})^2$. Если отложить на графике цифры из таблицы, пропорциональные $(\mathrm{Li}+\mathrm{F})^2$, как функцию $\mathrm{H}^2=h_1^2+h_2^2+h_3^2$, то через эти точки можно провести гладкую кривую. Это мы и сделали. Как можно было усмотреть из таблицы, три цифры, пропорциональные $(\mathrm{Li}-\mathrm{F})^2$, лежат заметно ниже этой кривой. Последние можно сравнить с ординатами точек на кривой для тех же значений абсциссы. Таким путем можно для определенного угла, т. е. для определенного значения H^2, вычислить отношение, которое в наших терминах записывается в виде

$$\left(\frac{\mathrm{Li}+\mathrm{F}}{\mathrm{Li}-\mathrm{F}}\right)^2.$$

Табл. 4 содержит этот результат; рис. 2 иллюстрирует содержание таблицы. Видно, что это отношение непостоянно; нас интересует его предельное значение, которое следует ожидать для $H^2=0$ и, следова-

Таблица 4

$H^2 = h_1^2 + h_2^2 + h_3^2$	$\dfrac{F + Li}{F - Li}$
3	1.72
11	2.04
19	2.06

тельно, для $\vartheta = 0$. Чтобы получить это предельное значение с возможно меньшей степенью произвола, проведем через эти три точки кривую второго порядка. Ее уравнение легко находится и имеет вид

$$\frac{F + Li}{F - Li} = 1.523 + 0.0728H^2 - 0.00234H^4.$$

Так мы определили величину, которую следует ожидать в качестве предельного значения для угла рассеяния, стремящегося к нулю.

Согласно теории, можно ожидать следующих значений:

а) нейтральные атомы

$$\frac{F + Li}{F - Li} = \frac{9 + 3}{9 - 3} = 2;$$

б) Li несет один положительный элементарный заряд

$$\frac{F + Li}{F - Li} = \frac{10 + 2}{10 - 2} = 1.5;$$

в) Li несет два положительных элементарных заряда

$$\frac{F + Li}{F - Li} = \frac{11 + 1}{11 - 1} = 1.2$$

и т. д.

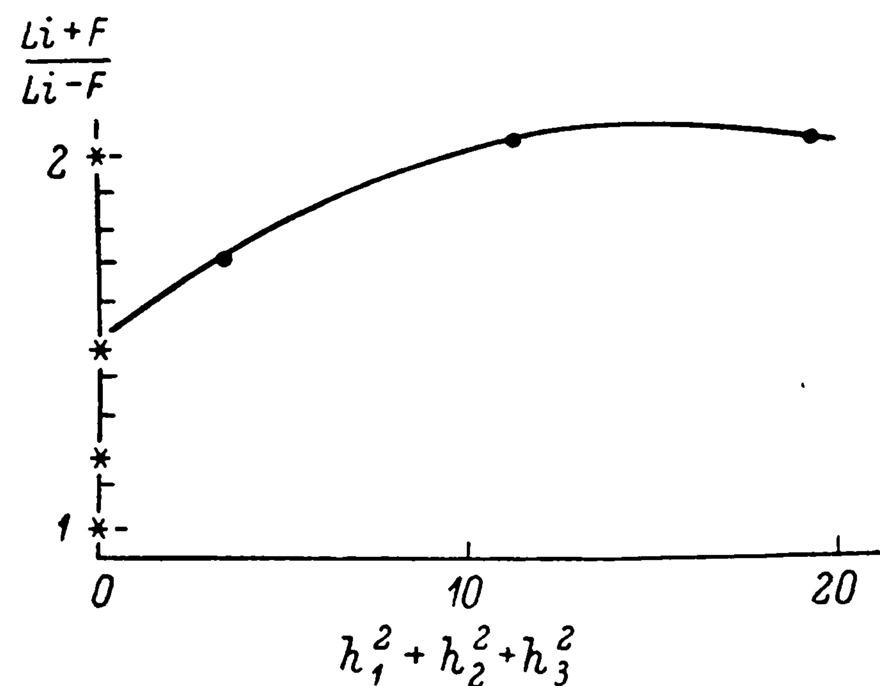


Рис. 2.

Эти цифры отмечены звездочками на оси ординат. Видно, что в пределах точности эксперимент согласуется со случаем б). *Таким образом, экспериментально показано, что в кристалле* LiF Li *несет положительный единичный заряд, а* F — *отрицательный единичный заряд*, как нам известно из данных по электролизу.

Мы описали случай LiF как пример экспериментальной процедуры. В более детальном сообщении мы рассмотрим и другие случаи, в особенности вопрос, касающийся похожих кристаллов: несет ли одновалентный атом единичный заряд, а многовалентные атомы — несколько единичных зарядов в соответствии с их валентностью.[4]

[4] Борн, с которым мы обсуждали эти исследования несколько месяцев тому назад, произвел затем в работе [7] обработку опытов по инфракрасному излучению с целью оценить заряды решетки, аналогичную соответствующей попытке Делингера [8].

§ 3. Размер атомных электронных систем

Уже беглое рассмотрение табл. 3 обнаруживает характерную черту, общую для всех интерференционных наблюдений. По мере возрастания H от 4 до 24 интенсивность, пропорциональная $(\mathrm{Li} + \mathrm{F})^2$, убывает от 239 до 17.2, т. е. приблизительно в 14 раз. Мы знаем, что тепловой эффект вызывает экспоненциально зависящее от H^2 уменьшение амплитуды, рассеянной атомами и ответственной за интерференцию. Однако исследование численных соотношений показывает, что такое сильное уменьшение, как наблюдаемое на опыте, нельзя считать следствием теплового движения, даже если принять во внимание оценочный характер данных для LiF.

Чтобы выяснить, существует ли, кроме теплового движения, другая причина для уменьшения рассеянной амплитуды с увеличением угла, лучше всего исследовать вещество, для которого тепловое движение является как можно более слабым. Хороший пример такого вещества — алмаз, и поскольку ход его удельной теплоемкости точно известен, можно изучить количественно, каково в этом случае влияние теплового движения.

Алмазный порошок для получения фотографии нашим методом предоставил нам профессор Кеезом из Утрехта. Мы хотим поблагодарить его за помощь. Порошок оказался не таким тонким, как это нужно, чтобы получить фотографию с линиями, не испещренными точками, которые можно легко исследовать фотометрическими методами. Мы смогли, однако, преодолеть эту трудность следующим простым способом: стерженек, состоящий из порошка, в течение экспозиции время от времени вращался на малый угол и слегка подымался и опускался.

Полученная фотография обрабатывалась фотометрически, как описано в § 2. Полученные таким путем результаты представляют собой истинные интенсивности линий; они приведены в третьем столбце табл. 5. Первый и второй столбцы содержат соответственно индексы линий и суммы квадратов индексов.

Таблица 5

Индексы	H^2	Интенсивность	Θ	$\mathfrak{F}\Theta$	$\mathfrak{F}R$	$C^2 = \frac{\mathfrak{F}}{R\Theta}$
111	3	406	0.780	521	4.38	119
022	8	158	0.860	184	2.04	46
113	11	94	0.982	96	3.20	30
004	16	55	1.20	46	2.00	23
133	19	171	1.20	142	11.26	13

Наша следующая задача — из этих интенсивностей J определить коэффициент рассеяния атома С.

Прежде всего нам нужно для этого ввести поправку, определяемую геометрией нашего эксперимента. Вследствие поглощения излучения

в стерженьке различные элементы объема последнего встречают первичное излучение разной интенсивности; кроме того, рассеянное излучение, выходящее из некоторого элемента объема, на своем пути внутри стерженька частично поглощается. В идеальном случае поглощение отсутствовало бы; фактически наблюдаемые интенсивности получаются из идеальных умножением на фактор Θ, зависящий от направления наблюдения. Он представляется двойным интегралом, не вычисляемым в явном виде. Поэтому мы определили Θ как функцию ϑ, вычисляя интеграл графически, — метод довольно утомительный, но дающий хорошие результаты. Значения, дающие этот коэффициент Θ с точностью до общего численного множителя (не существенного для дальнейшего) для всех направлений, в которых появляются линии, приведены в четвертом столбце табл. 5. В пятом столбце приведена идеальная интенсивность с поправкой на поглощение в малом стержне.

Теперь нам нужно изучить соотношение между этой идеальной интенсивностью и амплитудой C, рассеянной атомом.

1. Как хорошо известно из теории фон Лауэ, интенсивность пропорциональна квадрату абсолютного значения структурного фактора S. На основе атомного расположения, предложенного Брэггом для алмаза, для S можно получить значение

$$S = C\{1+\exp[i\pi(h_1+h_2)]+\exp[i\pi(h_2+h_3)]+\exp[i\pi(h_3+h_1)]\}\times$$
$$\times\left\{1+\exp\left[i\,\frac{\pi}{2}(h_1+h_2+h_3)\right]\right\}.$$

2. Согласно известным экспериментальным данным, если первичное излучение не поляризовано, рассеянное поляризовано. В результате в выражении для интенсивности возникает второй множитель — фактор поляризации. Он получается обычными методами и равен

$$\frac{1+\cos^2\vartheta}{2}.$$

3. В нашем методе не все отражающие плоскости в равной мере эффективны. Напротив, при случайном положении частицы порошка каждая плоскость участвует в отражении в мере, пропорциональной числу различных положений, в которых она может ограничить форму кристалла. Например, для гексаэдрической плоскости (001) это число равно 6, для октаэдрической плоскости (111) — 8 и т. д. Наблюдаемая интенсивность должна быть пропорциональна также и частотному фактору, определяемому числами 6, 8 и т. д.

4. Наконец, имеется еще один множитель, аналогичный вычисленному Лоренцом для экспериментального расположения фон Лауэ. Пучок параллельных лучей с точно заданными длиной волны и углом падения создает в том направлении, в котором условие отражения [5] выполняется

---

[5] $\sin(\vartheta/2)=\frac{\lambda}{2a}\sqrt{h_1^2+h_2^2+h_3^2}$.

точно, интенсивность, пропорциональную квадрату числа облучаемых атомов. Некоторая интенсивность распространяется также и в соседних направлениях, она спадает тем резче, чем больше число атомов. Более того, отражают не только точно ориентированные кристаллы, но и слегка повернутые по отношению к этой ориентации дают заметную интенсивность в отражении. Наблюдаем же мы сумму всех этих эффектов. Суммирование дает результат, пропорциональный числу атомов, умноженному на «фактор суммирования». Последний для случая Лауэ равен, согласно Лоренцу, $1/H^2$; в нашем же случае он принимает значение

$$\frac{1}{H^2}\frac{1}{\cos(\vartheta/2)}.$$

Считая, что температурный фактор, обусловленный тепловым движением, включен в символ C в выражении для структурного фактора, мы получаем в результате, что интенсивность пропорциональна

$$|S|^2\frac{1+\cos^2\vartheta}{2}Z\frac{1}{H^2\cos(\vartheta/2)}.$$

Мы обозначаем эту величину RC^2; значения фактора ослабления учтены в шестом столбце табл. 5. Поделив идеальную интенсивность J/Θ на фактор ослабления R, мы получаем значения величины

$$C^2 = J/R\Theta,$$

приведенные в седьмом столбце, которые пропорциональны интенсивности рассеяния отдельным атомом.

Видно, что эти цифры сравнительно быстро убывают с ростом угла.

Если отвлечься от обсуждения во введении, мы можем считать ответственным за это уменьшение только тепловое движение атомов. Короткий расчет немедленно обнаруживает неудовлетворительность такого объяснения. Будем считать, как это делалось в теории удельной теплоемкости Эйнштейна, атом связанным квазиупругими силами с положением покоя. Тогда вероятность того, что он окажется смещенным в элемент объема с координатами

$$\xi,\ \eta,\ \zeta,\ \xi+d\xi,\ \eta+d\eta,\ \zeta+d\zeta,$$

дается формулой

$$\frac{1}{(2\pi)^{3/2}}\frac{1}{r^3}\exp\left(-\frac{\xi^2+\eta^2+\zeta^2}{2r^2}\right)d\xi\,d\eta\,d\zeta,$$

где r есть мера среднего смещения. При таком предположении для величины C в структурном факторе получается значение

$$C = C_0\exp\left(-\frac{4\pi^2r^2}{a^2}H^2\right); \tag{7}$$

a здесь обозначает постоянную решетки, а C_0 — величину, являющуюся исключительной характеристикой атома. Если далее m — это масса атома, а ν — его колебательная частота, определенная Эйнштейном, то, считая,

что энергия нулевых колебаний отсутствует, мы получаем для $T = 290°$ абсолютной температуры

$$4\pi^2 r^2 = \frac{h}{mv} \frac{1}{\exp\left(\frac{hv}{kT}\right) - 1} = 7.55 \cdot 10^{-20}.$$

При наличии энергии нулевых колебаний мы получаем

$$4\pi^2 r^2 = \frac{h}{mv}\left[\frac{1}{\exp\left(\frac{hv}{kT}\right) - 1} + \frac{1}{2}\right] = 562 \cdot 10^{-20}.$$

Таким образом, первое предположение дает

$$4\pi^2 r_1^2/a^2 = 0.60 \cdot 10^{-4},$$

в то время как согласно второму

$$4\pi^2 r^2/a^2 = 4.5 \cdot 10^{-3},$$

поскольку для алмаза $a = 3.54 \cdot 10^{-8}$ см.

Даже второе предположение не в состоянии объяснить наблюдавшееся быстрое убывание C^2, поскольку на основании (7) мы имеем

$$C^2 = C_0^2 \exp\left(-2 \cdot \frac{4\pi^2 r^2}{a^2}\right) = C_0^2 \exp\left(-9.0 \cdot 10^{-3} H^2\right).$$

Следует ожидать, что значению $C^2 = 119$ в первой строчке табл. 5 должно соответствовать значение $C^2 = 102$ в последней строчке как следствие теплового движения; вместо этого наблюдаемое значение есть $C^2 = 13$.

Тепловое движение играет здесь, таким образом, только вторичную роль. Должна существовать другая, внутриатомная причина для наблюдаемого уменьшения. Мы полагаем, что эта причина — конечный размер электронной системы, связанной с атомом.

Сразу очевидно, что если рассеяние обусловлено одними только электронами, конечные размеры электронной системы должны оказывать влияние, аналогичное тепловому движению атомов.

Рассуждения во введении привели к выводу, что для длин волн, сравнимых по порядку величины с межэлектронными расстояниями, должно иметь место уменьшение интенсивности рассеяния с ростом угла.

Здесь, где мы имеем дело с резкими интерференционными линиями эффекта Лауэ, ход вычисления отличается от того, который был принят в публикации, цитированной во введении. Далее, результат, разумеется, зависит — однако в первом приближении пренебрежимо мало — от специальных предположений относительно взаимного расположения и движений электронов в атоме. В качестве весьма простого и по существу правильного для наших целей предположения мы постулируем, что электроны, принадлежащие атому, могут двигаться сколь угодно долго внутри сферы радиуса ρ таким образом, что каждый элемент объема сферы пересекается одинаково часто каждым из электронов.

Если сделать это предположение, расчет дает

$$C \sim 3 \frac{\sin \frac{2\pi\rho}{a} H - \frac{2\pi\rho}{a} H \cos \frac{2\pi\rho}{a} H}{\left(\frac{2\pi\rho}{a} H\right)^3}. \quad (8)$$

Легко видеть, что начальный ход этой функции можно аппроксимировать экспоненциальной кривой, подобной той, которая получается, если принять во внимание тепловое движение.

Как видно из рис. 3, кривую типа, определенного выражением (8), можно провести через точки, соответствующие наблюдаемым значениям C^2. Кривая на рис. 3 описывается формулой

$$C^2 = 151.3 \times \left[3 \frac{\sin 0.761H - 0.761H \cos 0.761H}{(0.761H)^3}\right]^2.$$

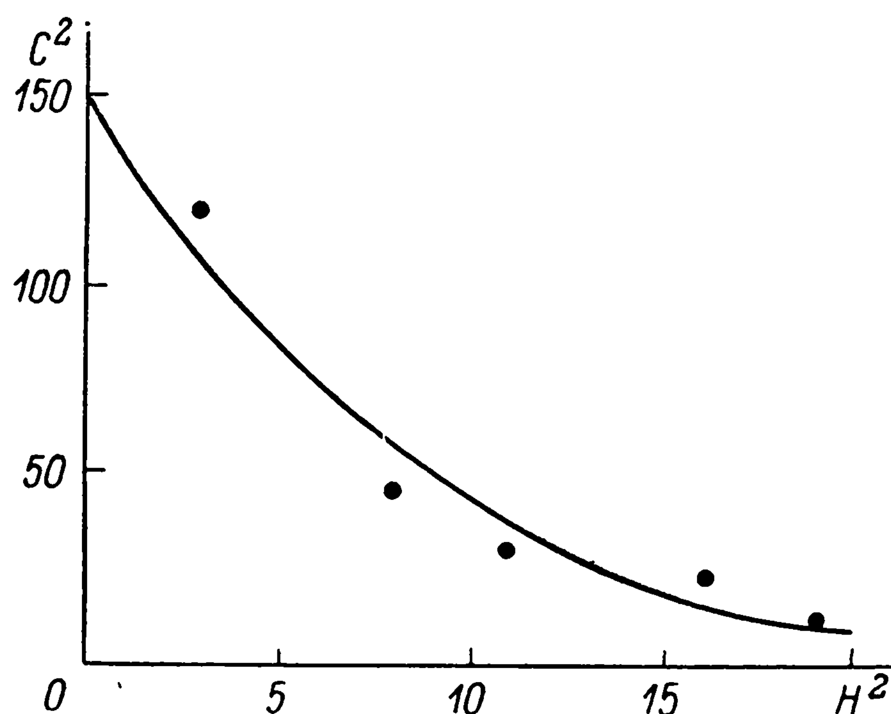


Рис. 3.

Она представляет наблюдения в ожидаемых пределах точности, что и иллюстрируется точками, соответствующими наблюдаемым значениям.

Из этого численного представления следует, что

$$2\pi\rho/a = 0.761,$$

т. е.

$$\rho/a = 0.12 \text{ и } \rho = 0.43 \cdot 10^{-8} \text{ см}.$$

Эти значения представляются вполне возможными. Мы здесь получили, что пространство, занятое электронами, имеет радиус, составляющий только 12 % от постоянной решетки или приблизительно одну четверть расстояния между центрами атомов. По квантовой теории Бора, кольцо из четырех электронов, обращающихся вокруг ядра, несущего четыре элементарных заряда, имело бы радиус $0.17 \cdot 10^{-8}$ см.

Мы, таким образом, получили бы метод определения истинных размеров планетной системы, состоящей из электронов, принадлежащих атому. Не следует забывать, что наши рассуждения основаны на классической теории.

Нам неизвестно экспериментальных данных в соответствующей области длин волн, которые заставили бы усомниться в правильности заключений, основанных на данной теории. Однако наблюдение поглощения гораздо более коротковолновых γ-лучей, по-видимому, выявляет ряд новых аспектов.

Геттинген, Физический институт,
8 июля 1918 г.

Литература

1. *Laue M. v.*, Enzyklopädie, **V**, N 24, 459, «Wellenoptik».
2. *Barkla C. G.*, Phil. Mag., 1904, **7**, 534; 1911, **21**, 648.
3. *Thompson J. J.* Conduction of electricity through gases. Cambridge, 1903. 271 p.
4. *Debye P.*, Ber. Ges. Wiss. Göttingen, 1915, Feb., 27.
5. *Debye P.*, Ann. Physik, 1914, **43**, 49. (*Статья 1 раздела I*).
6. *Friedrich W.*, *Koch P. P.*, Ann. Physik, 1914, **45**, 399.
7. *Born M.*, Ber. Berl. Akad., 1918, 604.
8. *Dehlinger W.*, Phys. Ztschr., 1914, **15**, 276.

Статья 5

ЗАМЕЧАНИЯ ОТНОСИТЕЛЬНО РАССЕЯНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

Поступила в редакцию
в марте 1925 г.

I. Явления, наблюдавшиеся фон Лауэ и Брэггом, свидетельствуют о двух фундаментальных фактах.

1. Они показывают, что рентгеновские лучи, рассеянные атомом, должны сохранять, по крайней мере частично, фазовые соотношения с первичными лучами,[1] вызывая известные интерференционные эффекты.

2. Они показывают, что интенсивность рассеяния зависит от внутренних свойств атомов, вызывающих рассеяние.

Нет сомнения, что не только в кристаллах, а и в молекулах веществ в жидком и газообразном состоянии атомы занимают определенные места. Правда, вообще говоря, расстояния между атомами не остаются вполне постоянными, так как существуют определенные типы внутренних колебаний. Значения удельной теплоемкости при постоянном объеме для более сложных молекул свидетельствуют об этом тепловом движении. Разумно, однако, предположить, что эти внутренние колебания оказывают только возмущающее действие второго порядка малости, как и было обнаружено для случая температурного влияния на кристаллическое отражение.

Более того, не видно причин, почему атомы в молекуле должны вести себя иначе, чем атомы в кристалле. Это очевидно, если рассматривать кристалл как одну большую молекулу, причем картина решетки соответствует ее химической структурной формуле, и иметь в виду, что межатомные силы в кристалле той же самой природы, что и межатомные силы, связывающие атомы в молекулу.

---

[1] Опыты Джонси и Эккарта [1], Куленкампфа [2] и Ву [3] как будто бы свидетельствуют о том, что рассеянное излучение со сдвинутой длиной волны, обнаруженное Комптоном, не вызывает интерференционных эффектов того сорта, который необходим для отражения рентгеновских лучей кристаллом.

Поэтому должно быть возможно обнаружить интерференционные эффекты, соответствующие геометрическому расположению атомов в молекуле.

В теории фон Лауэ каждый атом рассматривается как резонатор, рассеивающий первичное излучение во всех направлениях, однако с амплитудой и фазой, которая, вообще говоря, может зависеть от вида атома и длины волны первичных лучей. Сам Лауэ не делает попыток найти связь между свойствами атома и его коэффициентом рассеяния; последний вводится им только как феноменологически определяемая величина. В последующих работах Дарвин, Дебай и Комптон предприняли попытку дать теорию свойств этого коэффициента, считая вместе с Дж. Дж. Томпсоном, что фундаментальный эффект рассеяния имеет место на каждом электроне атома, а весь атомный эффект есть фактически результат суммирования по всем электронам атома. На этой теории основано обсуждение ряда ранних экспериментальных работ Дебая и Шеррера по рассеянию в алмазе и появившейся позже более завершенной работы Брэгга по каменной соли.

Нелегко вывести атомный коэффициент рассеяния из наблюдений интенсивности отраженного луча — единственной реально измеряемой величины. Это можно сделать только с помощью сложной, детальной теории, включающей суммирование по всем элементарным волнам, испускаемым отдельным атомом. Сама такая теория не свободна от вопросов; совсем недавно Эвальд [4] пришел к иному окончательному результату, учтя взаимодействие элементарных волн более явным образом, чем в первой теории фон Лауэ.

С первого взгляда кажется, что эту трудность можно обойти, если не производить опыты с веществами в кристаллическом состоянии. Если, например, измерять рассеяние в жидкости, то можно думать, что свойства функции рассеяния, т. е. рассеянной интенсивности как функции угла между первичными и вторичными рентгеновскими лучами, зависят только от размеров и формы атомного остова, составляющего молекулу. С этой точки зрения Дебай и Шеррер [5] в 1916 г. обсуждали рассеяние в бензоле. Тем временем, однако, стало очевидно, что очень большое число различных жидкостей дает дифракционные картины, обнаруживающие лишь небольшие отличия. Соответственно на заседании Германского физического общества в 1920 г. в Йене Дебай заявил, что главный максимум функции рассеяния (т. е. первое интерференционное кольцо, окружающее первичный луч) должен быть обусловлен интерференцией между различными молекулами жидкости. Опыты Кеезома [6], которые привели его к тому же выводу, в особенности тот факт, что он смог сфотографировать кольцо даже с одноатомным газом в жидком состоянии, являются решающими.

Теория этого эффекта кажется столь же трудной, как и теория поправок к уравнению состояния за счет размеров молекул. Тем не менее я считаю, что некоторый интерес может представить первое приближение, которое легко получить в предельном случае, когда полный объем молекул мал по сравнению с объемом, занятым газом. Будет показано, что даже

в том случае, когда молекулы можно сравнить с твердыми сферами и они взаимодействуют только таким образом, что препятствуют друг другу проникнуть в область, определенную этой сферой, такой факт сам по себе достаточен для того, чтобы функция рассеяния получилась с максимумом. Этот максимум получается при значении угла, которое определяется отношением длины волны к диаметру сферы, замещающей молекулу.

Таким образом, можно считать доказанным как экспериментально, так и теоретически, что даже для жидкостей можно получить функцию рассеяния, характеризующую молекулу и ее атомный остов, если мы сумеем очистить непосредственные экспериментальные данные от нежелательных межмолекулярных интерференций. Далее, кажется невероятным, что будет возможно получить теоретически надежную формулу для этого процесса в случае плотных жидкостей. Поэтому единственный возможный путь обнаружить интерференции, обусловленные взаимодействием атомов, образующих молекулу, — это, видимо, опыты по рассеянию в газах различной плотности. Если проделать такие опыты, то с помощью теоретических соображений типа приведенных ниже должно быть возможно исключить эффект молекулярного взаимодействия и подойти к прямому измерению атомных расстояний в молекуле.

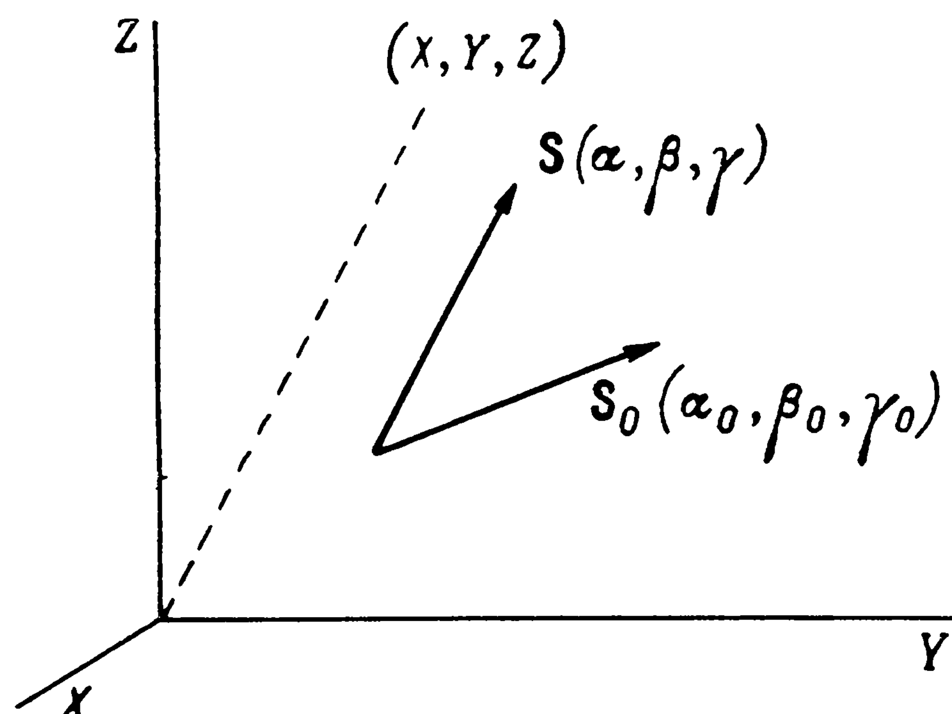


Рис. 1.

II. Пусть пучок первичных рентгеновских лучей распространяется в таком направлении, что косинусы его углов с тремя осями прямоугольной системы координат равны α_0, β_0, γ_0 (рис. 1). Определим это направление вектором S_0 единичной длины с компонентами α_0, β_0, γ_0. Пусть луч падает на частицу в точке x, y, z, и пусть эта частица рассеивает излучение во всех направлениях с амплитудой и фазой, определяемыми обычным образом фактором рассеяния Ψ. Если амплитуда первичного луча равна единице, электрическая сила в любой точке x, y, z в момент t равна

$$\exp(i\omega t)\exp[-ik(\alpha_0 x+\beta_0 y+\gamma_0 z)],$$

где ω — частота, а $k=\omega/c=2\pi/\lambda$ определяется частотой ω и скоростью распространения c или длиной волны λ. Частица в точке x, y, z будет, следовательно, испускать вторичную волну с амплитудой и фазой, которые даются множителем

$$\Psi\exp[-ik(\alpha_0 x+\beta_0 y+\gamma_0 z)].$$

Электрическая сила этой рассеянной волны в точке X, Y, Z на относительно большом расстоянии l от частицы будет равна

$$\Psi \exp[-ik(\alpha_0 x + \beta_0 y + \gamma_0 z)] \frac{1}{l} \exp(-ikl).$$

Предположим теперь, что точка X, Y, Z находится на столь большом расстоянии от рассеивающей среды, что, вводя расстояние R от начала координат до этой точки и косинусы α, β, γ радиуса-вектора $\mathbf{R}$ с осями, мы можем воспользоваться приближением

$$l = R - (\alpha x + \beta y + \gamma z).$$

Тогда амплитуда рассеянной волны будет равна

$$\Psi \frac{1}{R} \exp(-ikR) \exp\{ik[(\alpha - \alpha_0)x + (\beta - \beta_0)y + (\gamma - \gamma_0)z]\}.$$

Вводя вектор $\mathbf{S}$ единичной длины с компонентами α, β, γ и вектор $\mathbf{r}$ с компонентами x, y, z, определяющий положение частицы, мы можем переписать это выражение в виде

$$\Psi \frac{1}{R} \exp(-ikR) \exp[ik(\mathbf{S} - \mathbf{S}_0)\mathbf{r}],$$

где $(\mathbf{S} - \mathbf{S}_0)\mathbf{r}$ — скалярное произведение двух векторов $\mathbf{S} - \mathbf{S}_0$ и $\mathbf{r}$.

Представим себе теперь, что рассеивающая среда состоит из большого числа частиц $l, \ldots, n, \ldots, N$, расположенных в различных местах, характеризуемых в определенный момент векторами $\mathbf{r}_l, \ldots, \mathbf{r}_n, \ldots, \mathbf{r}_N$. Тогда в этот момент амплитуда рассеянного излучения в точке X, Y, Z равна

$$\Psi \frac{1}{R} \exp(-ikR) \sum_n \exp[ik(\mathbf{S} - \mathbf{S}_0)\mathbf{r}_n]. \tag{1}$$

Однако, если частицы среды совершают тепловое движение, как, например, молекулы газа или жидкости, интенсивность, соответствующую этой амплитуде, фактически наблюдать нельзя. Единственное, что можно измерить, — это среднее значение интенсивности за значительное время, весьма большое по сравнению с тем, за которое координаты частиц значительно меняются.

Интенсивность I в данный момент времени получается умножением (1) на комплексно сопряженное выражение:

$$I = \Psi^2 \frac{1}{R^2} \sum_m \sum_n \exp[ik(\mathbf{S} - \mathbf{S}_0)(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m)], \tag{2}$$

где величина Ψ считается вещественной. Измеряемая интенсивность I_m дается средним значением этого выражения. Эта операция обозначается буквой M, так что

$$I_m = \Psi^2 \frac{1}{R^2} \sum_m \sum_n M \exp[ik(\mathbf{S} - \mathbf{S}_0)(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m)]. \tag{3}$$

III. Если число рассеивающих частиц в газе равно N, сумма (3) состоит из N^2 членов. Из них N членов с $n = m$ равны единице; остальные $N(N-1)$ членов зависят от относительных положений частиц n и m. Нам нужно вычислить среднее значение

$$M \exp\left[ik(\mathbf{S}-\mathbf{S}_0)(\mathbf{r}_n-\mathbf{r}_m)\right] = M_{mn},$$

где частицы газа занимают все возможные положения.

Предположим, что газ не очень плотный, так что, рассматривая две частицы, m и n, мы не должны учитывать прочие. Более того, не нужно учитывать различия между реальным объемом газа и свободным объемом, в котором могут двигаться молекулы. Обозначая весь заполненный объем через V, а его элемент через dV, можно записать вероятность того, что центр частицы n будет в dV_n, а центр частицы m — в dV_m, как

$$\frac{dV_n}{V}\frac{dV_m}{V}.$$

Умножая выражение $\exp\left[ik(\mathbf{S}-\mathbf{S}_0)(\mathbf{r}_n-\mathbf{r}_m)\right]$ на $\frac{dV_n}{V}\frac{dV_m}{V}$ и интегрируя по всем возможным положениям, мы получим искомое среднее значение M_{mn}.

Если зафиксировать молекулу n и допустить, чтобы молекула m достигала любой точки, не запрещенной нашим основным предположением, что каждая молекула ведет себя как твердая сфера определенного радиуса a, интегрирование по dV_m следует производить по всему объему, за исключением сферы радиуса $2a$, окружающей молекулу n. После этого интегрирование по dV_n следует производить по всему объему V. Вместо того чтобы интегрировать таким образом, можно сначала проинтегрировать по всем элементам dV_n и dV_m объема V без исключения, а затем вычесть отсюда результат интегрирования по dV_m по внутренности сферы радиуса $2a$ с последующим интегрированием по dV_n по всем элементам объема V. Так мы и будем действовать.

Результат, таким образом, принимает вид

$$M_{mn} = K'_{mn} - K''_{mn}, \tag{4}$$

где

$$K'_{mn} = \int\limits_{\text{объем}}\int\limits_{\text{объем}} \frac{dV_n}{V}\frac{dV_m}{V}\exp\left[ik(\mathbf{S}-\mathbf{S}_0)(\mathbf{r}_n-\mathbf{r}_m)\right], \tag{5}$$

а

$$K''_{mn} = \int\limits_{\text{объем}}\int\limits_{\text{сфера}} \frac{dV_n}{V}\frac{dV_m}{V}\exp\left[ik(\mathbf{S}-\mathbf{S}_0)(\mathbf{r}_n-\mathbf{r}_m)\right]. \tag{5'}$$

Надписи «объем» и «сфера» под символами интегралов указывают области, по которым производится интегрирование.

IV. Полагая $\mathbf{S}-\mathbf{S}_0 = \mathbf{s}$, $\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m = \mathbf{r}$ и вводя угол θ между векторами $\mathbf{S}-\mathbf{S}_0$ и $\mathbf{r}_n-\mathbf{r}_m$, приводим внутренний интеграл в (5′) к виду

$$\frac{2\pi}{V}\int_0^{2a} r^2\,dr\int_0^{2\pi}\exp(iksr\cos\theta)\sin\theta\,d\theta.$$

Результат интегрирования

$$\frac{2\pi}{V}(2a)^3(\sin 2ksa - 2ksa\cos 2ksa)(2ksa)^{-3}$$

мы запишем в виде

$$\frac{1}{V}\frac{4\pi}{3}(2a)^3\,\varphi(2ksa),$$

вводя функцию

$$\varphi(u) = \frac{3}{u^3}(\sin u - u\cos u), \tag{6}$$

равную единице для $u = 0$.

Вычисление внешнего интеграла в (5′) сводится просто к умножению на единицу. В результате мы получаем

$$K''_{mn} = \frac{1}{V}\frac{4\pi}{3}(2a)^3\,\varphi(2ksa). \tag{7}$$

Вычисление K'_{mn} представляет чисто математические трудности, так как результат зависит от геометрической формы объема V. Однако с физической точки зрения очевидно, что эта геометрическая форма не может иметь практического значения. Чтобы определить порядок величины K'_{mn}, мы вычислим интеграл для объема определенной формы, т. е. куба со стороной d.

Обозначим компоненты векторов $\mathbf{r}_m$ и $\mathbf{r}_n$ посредством x_m, y_m, z_m и x_n, y_n, z_n, а компоненты $\mathbf{S}$ и $\mathbf{S}_0$ — через α, β, γ и α_0, β_0, γ_0. Если вершина куба совпадает с началом координат, а его ребра параллельны координатным осям, то из (5) мы находим

$$K'_{mn} = d^{-6}\int_0^d \ldots \int_0^d dx_n\,dy_n\,dz_n\,dx_m\,dy_m\,dz_m \times$$
$$\times \exp\{ik[(\alpha-\alpha_0)(x_n-x_m)+(\beta-\beta_0)(y_n-y_m)+(\gamma-\gamma_0)(z_n-z_m)]\}.$$

Мы получаем сразу, что

$$\int_0^d\int_0^d \exp[ip(\xi_1-\xi_2)]\,d\xi_1\,d\xi_2 = 2\,\frac{1-\cos pd}{p^2},$$

так что

$$K'_{mn} = 8\,\frac{1-\cos kd(\alpha-\alpha_0)}{k^2d^2}\,\frac{1-\cos kd(\beta-\beta_0)}{k^2d^2}\,\frac{1-\cos kd(\gamma-\gamma_0)}{k^2d^2}. \tag{8}$$

Очевидно, что K''_{mn} равно нулю для очень малых значений угла между рассеянным и первичным лучами, потому что $kd = 2\pi d/\lambda$ — всегда чрез-

вычайно большое число. С другой стороны, K''_{mn} зависит от величины ksa. Поскольку диаметр молекулы a того же порядка, что и длина волны, это выражение будет иметь заметную величину даже для больших углов.[2] Поэтому мы можем считать, что практически

$$K'_{mn} = 0. \tag{8'}$$

V. С помощью (7) и (8) мы находим, что

$$M_{mn} = -\frac{1}{V}\frac{4\pi}{3}(2a)^3\,\varphi(2ksa).$$

Эта величина не зависит от индексов и фигурирует $N(N-1)$ раз в сумме (3), так что

$$I_m = \Psi^2\frac{1}{R^2}\left[N - \frac{1}{V}N(N-1)\frac{4\pi}{3}(2a)^3\,\varphi(2ksa)\right].$$

Произведение

$$N\frac{4\pi}{3}(2a)^3 = \Omega$$

есть полный объем всех «сфер действия» всех молекул, причем радиус каждой сферы равен диаметру одной молекулы. Далее, поскольку число N очень велико, мы можем положить $N - 1 = N$. Интенсивность рассеяния, таким образом, есть

$$I_m = N\Psi^2\frac{1}{R^2}\left[1 - \frac{1}{V}\Omega\varphi(2ksa)\right]. \tag{9}$$

Мы положили $|\mathbf{S} - \mathbf{S}_0| = s$; если угол между вторичным и первичным лучами обозначить θ, то

$$s^2 = (\mathbf{S} - \mathbf{S}_0)^2 = \mathbf{S}^2 + \mathbf{S}_0^2 - 2\mathbf{S}\mathbf{S}_0 = 2(1 - \cos\theta) = 4\sin^2\frac{\theta}{2}.$$

В итоге аргумент нашей функции φ, определенной соотношением (6), можно, вспомнив, что $k = 2\pi/\lambda$, записать в виде

$$2ksa = 8\frac{\pi a}{\lambda}\sin\frac{\theta}{2}.$$

Следовательно, согласно (9), интенсивность рассеяния зависит от угла θ даже для случая, лежащего в основе наших вычислений, когда молекулы ведут себя как жесткие сферы и совсем не проявляют склонности объединяться в двойные молекулы. Это замечание представляется необходимым, поскольку иногда высказывается мнение, что наличие интерференционных колец должно быть связано с существованием двойных молекул, поскольку, казалось бы, нет другой причины для объяснения интерференционных эффектов.

[2] Как легко видеть, отношение K'_{mn}/K''_{mn} порядка отношения объема одной молекулы и полному объему газа.

На рис. 2 построен график функции

$$\varphi(u) = \frac{3}{u^2}(\sin u - u \cos u).$$

При $u = 0$ $\varphi(u) = 1$; с ростом аргумента функция φ проходит через нуль, испытывая затем осцилляции убывающей амплитуды. Если каждая частица рассеивает как отдельный резонатор, Ψ^2 должно быть пропорционально $(1 + \cos^2 \theta)/2$ вследствие того факта, что первичное излучение не поляризовано, а рассеянное излучение обладает поляризацией, которая является полной для $\theta = 90°$. Чтобы представить себе наглядно рассмотренный здесь эффект интерференции, на рис. 3 мы приводим график функции

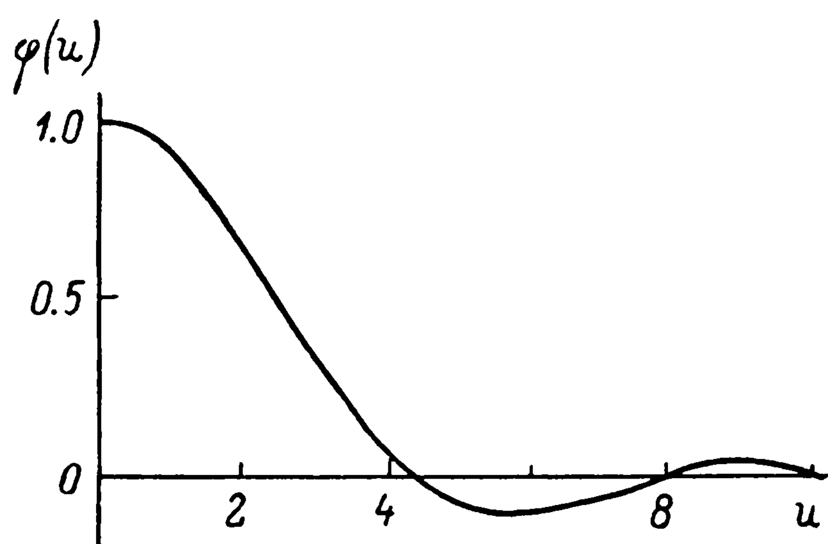


Рис. 2.

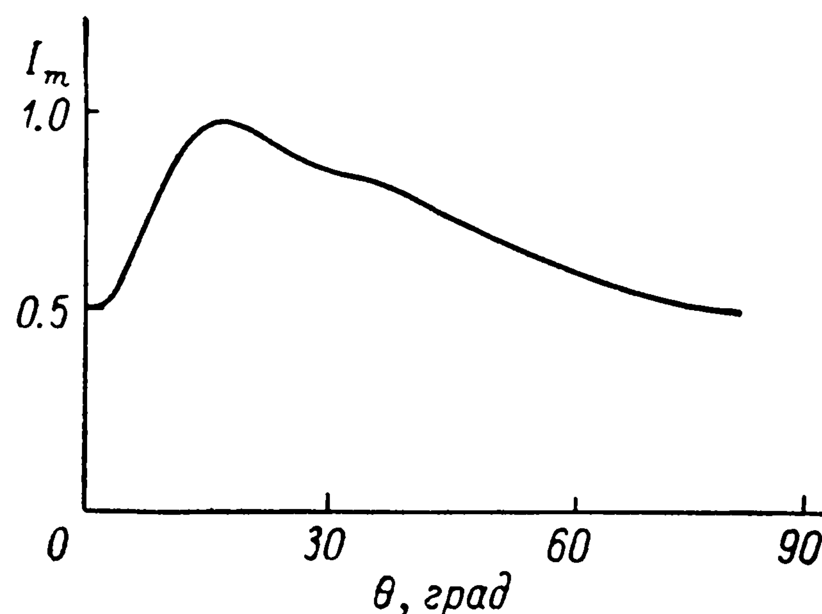


Рис. 3.

$$\frac{1 + \cos^2 \theta}{2}\left[1 - \frac{1}{2}\varphi\left(12\pi \sin\frac{\theta}{2}\right)\right].$$

Она соответствует

$$2a/\lambda = 3.$$

Это значит, что диаметр $2a = 2.1 \cdot 10^{-8}$ см, если используется длина волны $\lambda = 0.7 \cdot 10^{-8}$ см. Кроме того, множитель Ω/V мы положили равным 1/2. При этих условиях должно наблюдаться кольцо с максимумом интенсивности приблизительно при $\theta = 16°$.

В общем случае молекула не будет вести себя как отдельный резонатор, но следует ожидать интерференционного эффекта, соответствующего форме атомного остова. Полная кривая рассеяния должна обнаружить наложение двух видов интерференционных эффектов, которые коротко можно назвать «внутренним» и «внешним». Внешний эффект всегда будет, как в (9), пропорционален Ω/V. Стало быть, производя измерения в газе при различных давлениях, можно исключить внешний эффект, который стремится к нулю при уменьшении плотности, и измерить внутренний эффект. Если такие измерения окажутся практически возможными, мы сможем, например в случае азота, ожидать в качестве результата непосредственное измерение расстояния между двумя N-атомами.

VI. Возможно, представляет некоторый интерес найти функцию рассеяния для этого более сложного случая. Рассмотрим сферические молекулы радиуса a, каждая из которых содержит два рассеивающих центра, расстояние между которыми равно l, действующие как простые резонаторы. Считается, что линия, соединяющая эти два центра, проходит через центр сферы, так что последний находится на равном расстоянии $l/2$ от этих двух резонаторов. Сами молекулы мы перенумеруем, как и выше, числами $1, \ldots, n, \ldots, N$. Резонаторы мы обозначим штрихами, так что, например, $\mathbf{r}'_n$ обозначает радиус-вектор от начала координат до одного из резонаторов частицы n, а $\mathbf{r}''_n$ — радиус-вектор от начала до второго резонатора той же самой молекулы. Обозначение посредством нештрихованной буквы $\mathbf{r}_n$ мы сохраним для вектора, проведенного из начала в центр сферы. Положим далее

$$\mathbf{r}'_n = \mathbf{r}_n + \mathbf{v}'_n \quad \text{и} \quad \mathbf{r}''_n = \mathbf{r}_n + \mathbf{v}''_n,$$

где $\mathbf{v}'_n$ и $\mathbf{v}''_n$ обозначают векторы, проведенные из центра сферы к первому и второму резонаторам. Согласно приведенным выше рассуждениям [ср. (1)], амплитуда рассеянного излучения равна

$$\frac{1}{R}\Psi\sum_n \{\exp[ik(\mathbf{S}-\mathbf{S}_0)\mathbf{r}'_n] + \exp[ik(\mathbf{S}-\mathbf{S}_0)\mathbf{r}''_n]\},$$

а средняя интенсивность определяется выражением

$$I_m = \frac{1}{R^2}\Psi^2\sum_m\sum_n M_{mn}, \tag{10}$$

где

$$M_{mn} = M\{\exp[ik(\mathbf{S}-\mathbf{S}_0)\mathbf{r}'_n] + \exp[ik(\mathbf{S}-\mathbf{S}_0)\mathbf{r}''_n]\} \times$$
$$\times \{\exp[ik(\mathbf{S}-\mathbf{S}_0)\mathbf{r}'_m] + \exp[ik(\mathbf{S}-\mathbf{S}_0)\mathbf{r}''_m]\}.$$

Теперь нужно вычислить средние значения каждого из четырех членов в этом произведении. Результаты для каждого из них получаются различными в случаях $n = m$ или $n \neq m$. Если, однако, считать, что все возможные направления линии, связывающей два резонатора, а значит, и векторов $\mathbf{v}'_n$ и $\mathbf{v}''_n$ равновероятны, вычисление не представляет труда [3] и приводит к следующим формулам: $m = n$,

---

[3] Для вычисления $M \exp[ik(\mathbf{S}-\mathbf{S}_0)(\mathbf{r}'_n - \mathbf{r}'_m)]$ положим

$$\mathbf{r}'_n = \mathbf{r}_n + \mathbf{v}'_n, \quad \mathbf{r}'_m = \mathbf{r}_m + \mathbf{v}'_m.$$

Тогда среднее значение M, которое нужно найти, получается в результате следующего интегрирования:

$$M = \int\int (dV_n/V)(dV_m/V)\exp[ik(\mathbf{S}-\mathbf{S}_0)(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m)] \times$$
$$\times \int\int (d\Omega_n/4)(d\Omega_m/4)\exp[ik(\mathbf{S}-\mathbf{S}_0)](\mathbf{v}'_n - \mathbf{v}'_m)],$$

$$M \exp [ik(\mathbf{S}-\mathbf{S}_0)(\mathbf{r}'_n-\mathbf{r}'_m)] = 1,$$
$$M \exp [ik(\mathbf{S}-\mathbf{S}_0)(\mathbf{r}'_n-\mathbf{r}''_m)] = \sin ksl/ksl,$$
$$M \exp [ik(\mathbf{S}-\mathbf{S}_0)(\mathbf{r}''_n-\mathbf{r}'_m)] = \sin ksl/ksl,$$
$$M \exp [ik(\mathbf{S}-\mathbf{S}_0)(\mathbf{r}''_n-\mathbf{r}''_m)] = 1;$$

$m \neq n,$

$$M \exp [ik(\mathbf{S}-\mathbf{S}_0)(\mathbf{r}''_n-\mathbf{r}'_m)] = -\frac{1}{N}\frac{\Omega}{V}\varphi(2ksa)\left(\frac{\sin\frac{ksl}{2}}{ksl/2}\right)^2 .$$

То же самое значение получается и для трех остальных членов. Вспоминая, что число членов в сумме (10) с $n = m$ равно N, а число остальных членов есть $N(N-1)$, мы получаем сначала, что

$$n = m,$$
$$M_{nm} = 2\left(1+\frac{\sin ksl}{ksl}\right);$$
$$n \neq m,$$
$$M_{nm} = -\frac{4}{N}\frac{\Omega}{V}\varphi(2ksa)\left(\frac{\sin\frac{ksl}{2}}{ksl/2}\right)^2,$$

и, подставляя эти значения в (10), находим

$$I_m = 4N\frac{1}{R^2}\Psi^2\left[\frac{1}{2}\left(1+\frac{\sin kls}{ksl}\right)-\frac{\Omega}{V}\left(\frac{\sin\frac{ksl}{2}}{ksl/2}\right)^2\varphi(2ksa)\right]. \qquad (11)$$

Здесь надо вспомнить, что

$$ksl = 4\pi\frac{l}{\lambda}\sin\frac{\theta}{2},$$
$$2ksa = 8\pi\frac{a}{\lambda}\sin\frac{\theta}{2},$$

а φ есть функция (6), которая представлена графически на рис. 2.

где $d\Omega_n$ и $d\Omega_m$ обозначают элементы телесных углов, определяющих направления векторов $\mathbf{v}'_n$ и $\mathbf{v}'_m$. Вспоминая, что длина каждого из этих векторов есть $l/2$ и вводя угол θ между $\mathbf{S}-\mathbf{S}_0$ и $\mathbf{v}'_n$, мы находим, что один из последних интегралов есть

$$\frac{1}{2}\int_0^\pi \exp\left(\frac{i}{2}kls\right)\cos\theta\sin\theta\, d\theta = \sin\frac{ksl}{2}\Big/\frac{ksl}{2}.$$

Первый интеграл был вычислен в предыдущем параграфе. Комбинация этих результатов дает формулу (8) текста.

При уменьшении плотности второй член в (11) играет все меньшую роль, и функция рассеяния в конце концов принимает предельную форму

$$I_m = 4N\frac{1}{R^2}\Psi^2\frac{1}{2}\left(1+\frac{\sin ksl}{ksl}\right), \qquad (11')$$

совпадающую с общим выражением, вычисленным ранее в работе [7].

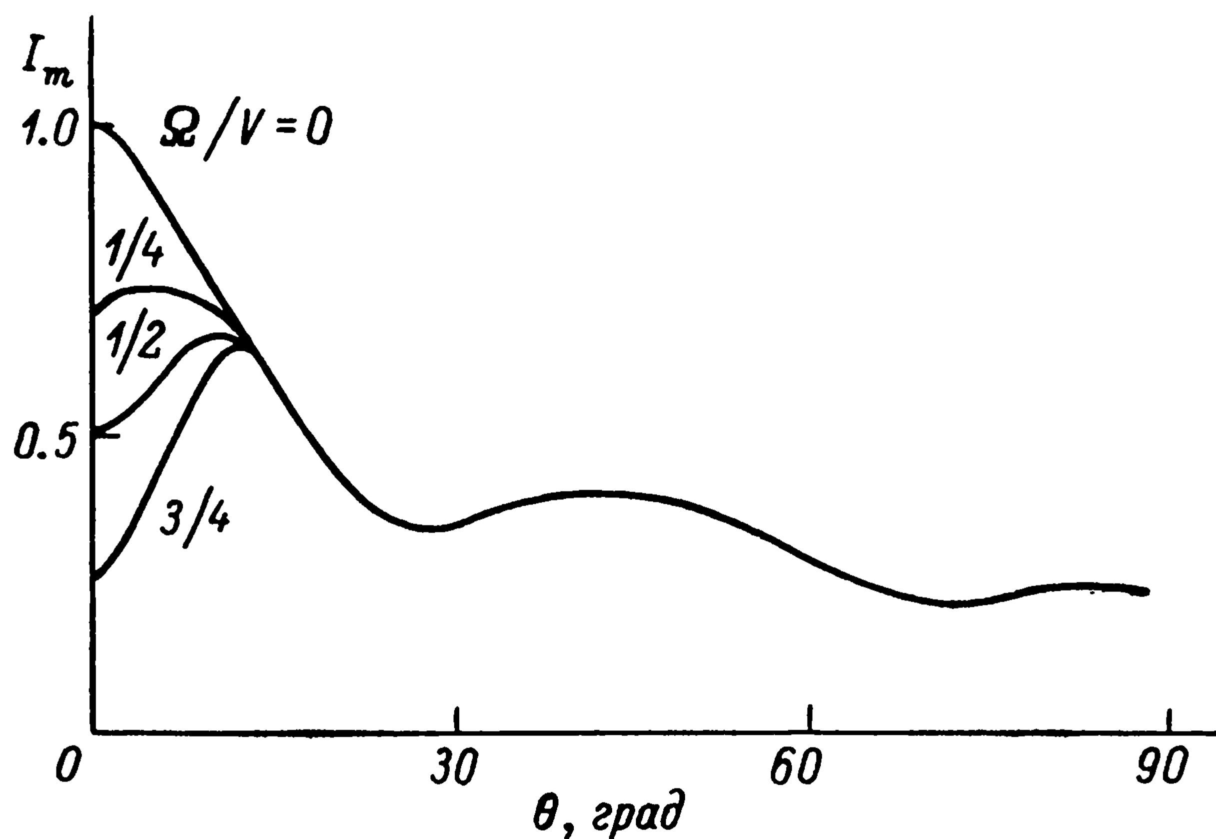


Рис. 4.

Чтобы иллюстрировать формулу (11′), была вычислена интенсивность I_m в предположении $2a/\lambda = 3$ и $l = a$, соответствующем, например, при заданной длине волны, равной $\lambda = 0.7 \cdot 10^{-8}$ см, диаметру заменяющей молекулу сферы, равному $2.1 \cdot 10^{-8}$ см, и расстоянию между резонаторами, заменяющими атомы, равному $1.05 \cdot 10^{-8}$ см. Далее, функция рассеяния зависит от плотности, измеряемой отношением Ω/V. Четыре кривые на рис. 4 соответствуют значениям $\Omega/V = 0$, $\Omega/V = 1/4$, $\Omega/V = 1/2$ и $\Omega/V = 3/4$. На диаграмме видно, как первый максимум, имеющий место приблизительно при $\theta = 12°$ и соответствующий межмолекулярной интерференции, исчезает с уменьшением плотности, а второй при $\theta = 45°$ остается при этом невозмущенным, так как он соответствует межатомной интерференции на двух атомах, составляющих молекулу.

Литература

1. *Jauncey G. E. M.*, *Eckart C. H.*, Nature, 1923, Sept., 112.
2. *Kulenkampff H.*, Ztschr. Physik, 1923, **33**, 19.
3. *Woo Y. H.*, Proc. Nat. Acad., 1924, **10**, 145.
4. *Ewald P.*, Phys. Ztschr., 1925, **25**, 29.
5. *Debye P.*, *Scherrer P.*, Gött. Nachr., 1916, **16**.
6. *Keesom W. H.*, *Smedt J. de*, J. physique, 1923, **4**, 144.
7. *Debye P.*, Ann. Physik, 1915, **46**, 809. (*Статья 2 раздела I*).

Статья 6

РАССЕЯНИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ ОТДЕЛЬНЫМИ МОЛЕКУЛАМИ

(*Совместно с Л. Бевилогуа и Ф. Эрхардтом*)

Поступила в редакцию
22 декабря 1928 г.

1. Ряд лет тому назад один из нас совместно с Шеррером исследовали экспериментально рассеяние рентгеновских лучей в жидкостях в надежде создать интерференцию, которую можно было бы считать обусловленной взаимодействием элементарных волн, исходящих из отдельных атомов свободных молекул. Скоро стало очевидным, что наблюдаемые в таких опытах интерференционные кольца можно в большинстве случаев объяснить интерференцией компонент рассеянного излучения, излучаемых отдельными молекулами как целыми. Четкое разделение этих двух эффектов на основании теоретического расчета не представляется возможным, поскольку не существует достаточно точной теории интерференции от беспорядочно и достаточно тесно расположенных молекул; если оно и возможно вообще, то это дело очень трудное. Следовательно, результат того рода, что мы ищем, можно получить только путем экспериментального исключения молекулярной интерференции. А этого можно добиться единственным образом: увеличивая в достаточной степени расстояние между молекулами, т. е. наблюдая интерференцию в газах или парах. В этом случае можно показать, что относительная интенсивность эффекта, подлежащего исключению, может быть равна по порядку величины только отношению объема молекулы к полному объему газа [1]. Для газов при атмосферном давлении это отношение столь мало по сравнению с единицей (порядка 10^{-3}), что опыты при таких условиях должны давать интерференционную картину, которая для всех практических целей может считаться обусловленной только возможной внутримолекулярной интерференцией. Необходимый прибор был в течение истекшего года построен в Лейпцигском институте, и с помощью него были проделаны эксперименты. Мы считаем, что нижеследующий отчет об этих экспериментах содержит доказательство существования интерференционного явления, которое мы ожидали.

Если каждый атом считать рассеивающим центром, как и было с успехом сделано при объяснении интерференции в кристаллах, то ясно, что молекула с заданным положением в пространстве, поскольку она представляет собой атомный остов с фиксированным пространственным расположением составляющих атомов, будет создавать характеристическое распределение интенсивности рассеянного излучения. Вообще говоря, это распределение, если его рассматривать как функцию угла θ между первичным и вторичным лучами, будет обнаруживать максимумы и мини-

мумы. Легко указать зависимость положения максимумов от пространственного расположения атомов. Таким образом, интерференционная картина как целое представляет, если ее правильно объяснить, модель расположения атомов, однако в газе невозможно ориентировать все молекулы, например, параллельно. Поэтому возникает вопрос, не будет ли весь интерференционный эффект полностью размыт вследствие того факта, что встречаются все возможные ориентации. Расчеты показывают, что это опасение не оправдано и что максимумы и минимумы должны оставаться даже при совершенно случайной ориентации [2]. В частном случае, например если рассматривать только тождественные излучающие атомы, формула для интенсивности I рассеянного излучения содержит множитель (только он один имеет здесь для нас значение)

$$\sum_i \sum_j \sin x_{ij}/x_{ij}.$$

Здесь x_{ij} — сокращенное обозначение выражения

$$x_{ij} = 4\pi \frac{l_{ij}}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2},$$

где λ — длина волны, θ — угол между первичным и вторичным лучами, l_{ij} — расстояние между двумя атомами, i и j, в молекуле. Мы положим просто

$$I = \sum_i \sum_j \sin x_{ij}/x_{ij},$$

опустив все прочие менее важные множители. Эти множители, по всем данным, меняются сравнительно медленно и, что важнее всего, непрерывно убывают с ростом угла θ.[1] Если, например, рассеивающая молекула состоит из четырех тождественных атомов в вершинах правильного тетраэдра со стороной a, I принимает вид

$$I = \sum_{i=1}^{4} \sum_{j=1}^{4} \sin x_{ij}/x_{ij} = 4\,(1 + 3 \sin x/x),$$

где

$$x = 4\pi \frac{a}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}.$$

Первый максимум I расположен вблизи $x = 5\pi/2$, т. е. при угле θ_m, который можно найти по формуле

$$\sin \frac{\theta_m}{2} = \frac{5}{8} \frac{\lambda}{a}.$$

[1] Это утверждение можно вывести теоретически на основе квантово-механического распределения заряда в атоме; однако оно также определенно следует из опытов Брэгга и его учеников. Этот факт был непосредственно доказан для атомов ртути опытами Шеррера и Штегера [3].

2. Описываемые здесь опыты были поставлены следующим образом. Пучок рентгеновских лучей коллимируется соответствующей системой диафрагм. Его диаметр, измеренный рядом с последней диафрагмой, составляет около 1 мм. Рентгеновский луч попадает в камеру, наполненную исследуемым газом, и проходит в ней путь в 2 см. Затем он поглощается небольшим латунным стерженьком, играющим роль заслонки. Передняя стенка камеры кругового сечения наполовину покрыта полукруглой латунной пластинкой, верхняя часть которой состоит из вышеупомянутой узкой заслонки. Другая половина закрыта алюминиевой

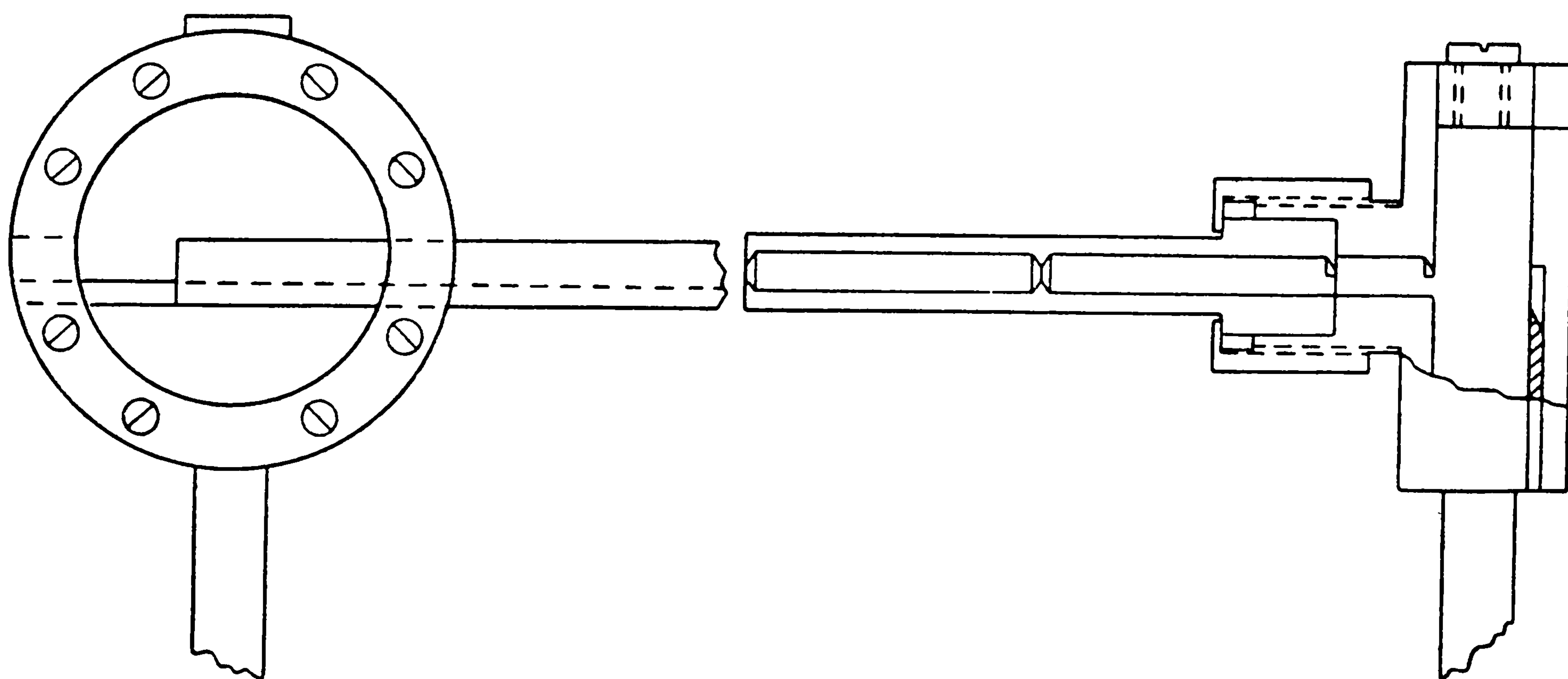


Рис. 1.

фольгой толщиной 0.01 мм. Задняя стенка снабжена нагревающей спиралью. Отдельные размеры можно определить по рис. 1, если учесть, что внутренний диаметр камеры равен 3 см. Весь прибор расположен так, что вторичное излучение от металлических частей, куда попадают первичные лучи, не может покинуть камеру через алюминиевую фольгу. Излучение, рассеянное газом, пройдя через фольгу, попадает через несколько сантиметров на фотографическую пленку, содержащуюся в кассете. Передняя часть кассеты состоит из черной бумаги, тогда как задняя часть, на которой находится пленка, образует мелкий сосуд, охлаждаемый потоком воды. Насколько можно было исключить рассеяние металлическими частями, видно на рис. 2. Он представляет репродукцию после 15-часовой экспозиции. В течение этого времени воздух был откачан из камеры, которая сама находилась в вакууме. Источником излучения служила ионная рентгеновская трубка, сделанная из металла, согласно Хаддингу, с медным антикатодом. К ней прикладывалось напряжение 40 кВ, что при токе 15 мА соответствует мощности 9.6 кВт. Затемнения пленки не наблюдалось. Поскольку такое контрольное экспонирование показало пригодность камеры, были получены фотографии при заполнении ее воздухом. На рис. 3 репродуцируется одна такая фотография, полученная при экспозиции от 20 до 30 ч. Рассеяние присутствует, но

в направлении больших углов имеет место однородное уменьшение почернения.[2] Если представлять себе молекулу азота состоящей из двух рассеивающих центров, то интенсивность, вычисленная по приведенной выше формуле, получилась бы равной

$$I = 2\left(1 + \frac{\sin x}{x}\right),$$

т. е. в таком случае могло бы наблюдаться нечеткое кольцо. Однако, во-первых, при расчете излучения атомы нельзя считать точечными, а, во-вторых, они в определенной мере должны совершать тепловое движение. К этому следует добавить, что объем газа, в котором происходит рас-



Рис. 2.

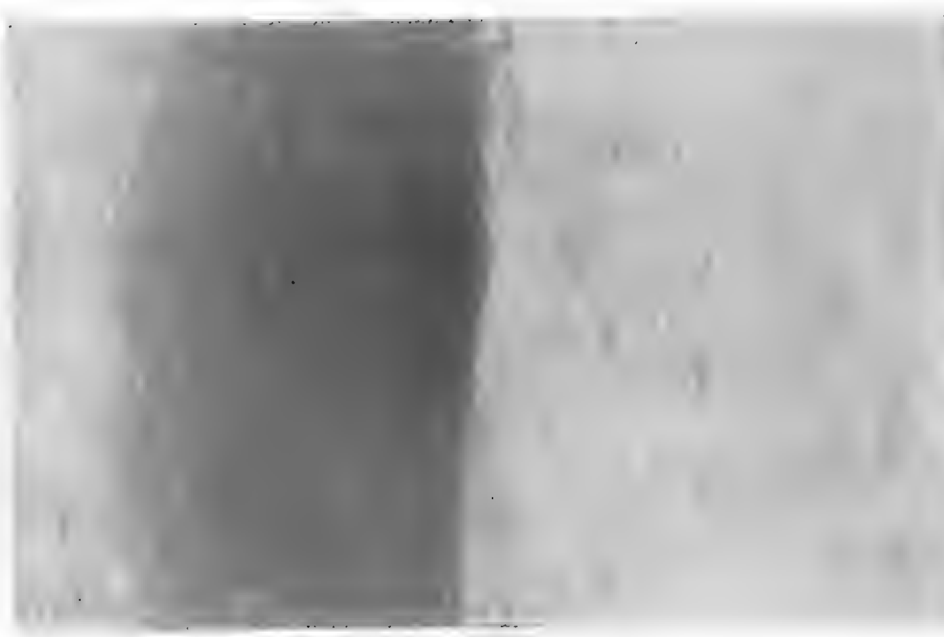


Рис. 3.

сеяние, имеет заметные размеры. Все эти обстоятельства стремятся сгладить интерференционное явление, предсказываемое теорией. Поэтому никоим образом нельзя считать, что данная формула дает истинное описание углового изменения интенсивности; она только дает указание, что именно следует искать.

Опыты с CCl_4 представляются более многообещающими. Согласно данным органической химии, эта молекула имеет четыре тяжелых атома хлора, расположенных в вершинах правильного тетраэдра на постоянном расстоянии a друг от друга. Кроме того, имеется еще небольшое рассеяние за счет легкого центрального атома, которым можно пренебречь по сравнению с рассеянием на четырех внешних атомах. Теоретическая формула для интенсивности приведена выше; член, обусловливающий максимумы и минимумы интенсивности, оказывается в 3 раза больше, чем для случая двухатомных молекул.

Опыт ставился таким образом, что ячейка была постоянно связана с сосудом, в котором непрерывно поддерживалось кипение четыреххлористого углерода. Эта жидкость кипит при 76.7 °C; камера поддерживалась при более высокой температуре 85 °C с помощью нагревающей спирали.

[2] В работе Баретта [4] приводятся данные по измерению рассеяния в H_2, He, N_2, O_2, Ar и CO_2, причем интерференционные максимумы также не были обнаружены.

Перед началом опыта ячейка открывалась винтом, расположенным сверху, на достаточно долгое время, чтобы воздух мог выйти вместе с попавшим туда паром. Охлаждение пленки, находящейся в нескольких сантиметрах от передней стороны ячейки, о котором говорилось выше, производилось, чтобы тепло не повредило чувствительного слоя. Картина рассеяния паром CCl_4 представлена на рис. 4. Время экспозиции было 20 ч, расстояние от передней стороны камеры до пленки 1.5 см. Теперь видны ясно различимые интерференционные кольца. На рис. 5 показана запись фотографической плотности поперек картины, полученная с помощью записывающего фотометра Коха. Хотя погрешности, обусловленной



Рис. 4.

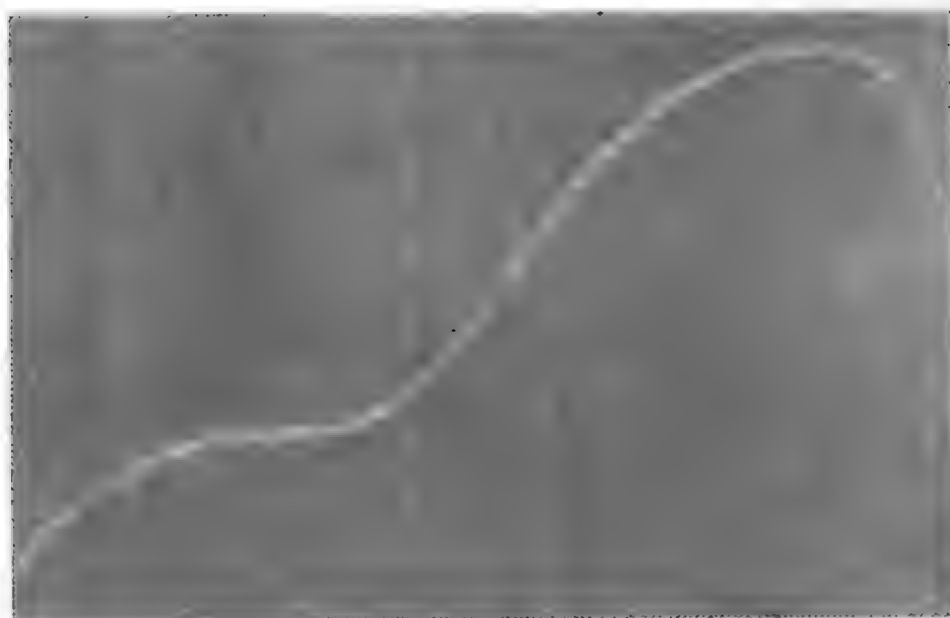


Рис. 5.

рассеянием на жидкости, сконденсированной на стенках камеры, можно было избежать — не только из-за того, что температура камеры поддерживалась выше точки кипения, но также и потому, что единственное место, где такой сконденсированный материал оказывался на пути первичного луча, было заэкранировано от пленки латунью, — были проделаны дополнительные контрольные опыты. В одном из опытов камера поддерживалась при 120 °C вместо 85 °C. Это ничего не изменило в наблюдаемом явлении. В другом контрольном опыте перед алюминиевым листком (вне камеры) помещали решетку медных проволок, имея целью поддержать достаточно высокой температуру самого тонкого алюминиевого листка. На этом снимке между тенями проволок опять ясно видно кольцо.

3. На основании приведенных выше результатов, как мы полагаем, есть основание заключить, что наблюдаемые интерференционные кольца и в самом деле связаны с внутренней интерференцией в пределах отдельной молекулы CCl_4. Чтобы определить несколько точнее угол, при котором появляется кольцо, была снята вторая фотография при большем расстоянии от камеры до пленки. На основании этих фотографий можно также видеть, что область, откуда исходит рассеянное излучение, лежит в камере в объеме, заполненном паром. Для угла, при котором появляется

кольцо, было найдено значение $\theta_m = 34°$ с ошибкой около ± 10 %. Если подставить это значение в формулу, приведенную в начале статьи,

$$\sin\frac{\theta_m}{2} = \frac{5}{8}\frac{\lambda}{a}$$

и положить $\lambda = 1.54$ Å (K_α — линия излучения меди), мы получаем $a = 3.3$ Å. Согласно нашим идеям, это число представляет расстояние между двумя атомами Cl в молекуле CCl_4, определенное здесь прямым интерферометрическим методом. Для сравнения можно указать, что Васастьерма получает для радиуса иона Cl значение 1.72 Å на основании своих идей относительно объема, занятого атомами в кристалле. Два таких иона, соприкасаясь, должны были бы, следовательно, отстоять друг от друга на 3.44 Å. Интересно также произвести сравнение с результатом, получающимся при облучении жидкого четыреххлористого углерода. Согласно Виккоффу [5], в последнем случае кольцо появляется при угле $\theta = 18°$, если пользоваться медным излучателем. Максимум, обнаруженный нами, расположен при $\theta = 34°$ и, следовательно, не имеет отношения к кольцу при рассеянии в жидкости. Однако в жидкости вдобавок к основному максимуму наблюдался еще слабый вторичный максимум при $\theta = 31°$. Не представляется невероятным, что этот вторичный максимум идентичен кольцу при рассеянии в парах. Если это допущение правильно, наша картина для пара представляет доказательство старого предположения, что картины, получающиеся при рассеянии в жидкостях, представляют наложение двух эффектов. Из них тот, который здесь представляет основной интерес, в значительной мере забивается межмолекулярным эффектом. Согласно Кацу [6],[3] в жидкости всегда появляется второе кольцо, если в молекуле с центральным атомом связаны три или четыре одинаковые группы. Это также может быть результатом внутримолекулярной интерференции.

Эти опыты проводились с другими газами и парами,[4] в то же время рассматривались и другие конструкции аппарата с целью получить лучшие интерференционные картины, захватывающие больший угловой интервал. Мы стремимся не только измерить расстояния между атомами в молекуле, считая правильной структурную химическую формулу, но также и доказать или опровергнуть справедливость такой геометрической картины путем сравнения с наблюдаемым распределением интенсивности рассеянного излучения.

Лейпциг,
21 декабря 1928 г.

---

[3] Другие интересные опыты по рассеянию в жидкостях были проделаны в последние годы главным образом Стюартом [7] и в лаборатории Рамана, в частности, Согани [8]. Ср. также обзор Друккера [9].

[4] Тем временем мы наблюдали один интерференционный максимум с парами хлороформа. В этом случае взаимодействуют только 3 атома, соответственно максимум менее выражен, чем для четыреххлористого углерода.

Литература

1. *Debye P.*, Phys. Ztschr., 1927, **28**, 135.
2. *Debye P.*, Ann. Physik, 1915, **46**, 809. (*Статья 2 раздела I*).
3. *Scherrer P.*, *Stäger A.*, Helv. Phys. Acta, 1928, **1**, 518.
4. *Barett C. S.*, Phys. Rev., 1928, **32**, 22.
5. *Wyckoff R. W. G.* The structure of crystals. New York: Reinhold, 1924. 383 p.; Amer. J. Sci., 1923, **5**, 455.
6. *Katz J. R.*, *Selman J.*, Ztschr. Physik, 1928, **46**, 392.
7. *Stewart G. W.*, Phys. Rev., 1927, **32**, 1927.
8. *Sogani C. M.*, Indian J. Phys., 1927, **1**, 357.
9. *Drucker C.*, Phys. Ztschr., 1928, **29**, 273.

II. ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ И ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Статья 1

НЕКОТОРЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ПО КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ИЗОЛЯТОРОВ

§ 1. Введение

Обычно в настоящее время структуру диэлектриков представляют так, что электроны в их молекулах связаны с положениями покоя силами, пропорциональными смещениям. Тогда электрическое поле, проникающее внутрь тела, должно смещать электроны из положений равновесия, создавая диэлектрическую поляризацию вещества. Успех этой гипотезы для теории дисперсии и эффекта Зеемана неоспорим. Тем не менее мы покажем, что она не может объяснить все известные факты. Недостатки этой гипотезы выступают самым ясным и простым образом, если мы рассмотрим проблему температурной зависимости диэлектрической постоянной. Немногочисленные экспериментальные наблюдения, существенные для получения ответа на поставленный вопрос, принадлежащие Абеггу и Зейтцу [1], Хазенэрлю [2], Бедекеру [3], Танглю [4] и Ратцу [5], указывают, что диэлектрическая постоянная ε быстро растет при уменьшении температуры. Так, например, для этилового спирта $\varepsilon = 25.8$ при абсолютной температуре $T = 293$ K. В то же время при понижении температуры на 140 K ($T = 153$ K) $\varepsilon = 54.6$, что превышает первоначальное значение более чем вдвое. С другой стороны, попытка построить кинетическую теорию изоляторов на основе сформулированной выше гипотезы приводит к выводу, что диэлектрическая постоянная совершенно не должна зависеть от температуры.

Это противоречие можно объяснить двумя способами. С одной стороны, можно усомниться в применимости расчета, основанного на статистической механике, и на основании такого несоответствия прийти к выводу, в настоящее время уже неудивительному, что статистическая механика снова потерпела неудачу.[a]

С другой стороны, однако, можно попытаться изменить или дополнить основные предположения относительно структуры изоляторов. Мы избрали этот — второй — путь; успех свидетельствует о его правильности. Предположим, что *внутри диэлектрика имеются не только упруго связанные электроны, но также и постоянные диполи с постоянным дипольным моментом.* Это предположение позволяет нам вполне удовлетворительным образом объяснить температурную зависимость диэлектрической постоянной, используя классическую статистическую механику как метод

расчета.[1] По крайней мере это справедливо для доступных к настоящему времени экспериментальных данных. У нас есть, однако, основания усомниться в наших результатах для более низких температур по аналогии с отклонениями от закона Кюри — Ланжевена, которые обнаружил Перье у магнитной восприимчивости.

§ 2. Результаты расчета

Будем основываться на гипотезе, сформулированной во введении, согласно которой каждая молекула: а) содержит электроны, привязанные упругими силами к своим положениям покоя, и б) кроме того, обладает постоянным дипольным моментом, величина которого есть m.

Если вычислить поляризацию P, созданную электрическим полем напряженности E, получается выражение, имеющее вид суммы двух слагаемых. Первый член в нем служит мерой эффекта «смещенных электронов» и не зависит от температуры. Мы запишем его в виде $(\varepsilon_0 - 1)\,E$. Второй член имеет кюри-ланжевеновскую форму Ea/T, где a — константа, а T — абсолютная температура. Тогда для газов мы получаем

$$P = E(\varepsilon_0 - 1) + E\frac{a}{T}, \tag{1}$$

так что диэлектрическая индукция D есть

$$D = P + E = E\left(\varepsilon_0 + \frac{a}{T}\right), \tag{2}$$

а диэлектрическая постоянная

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{a}{T}. \tag{3}$$

Соотношение (1) справедливо, если температура изменяется при постоянном объеме. Если наблюдения производятся при постоянном давлении, при вычислении нужно учесть изменение объема. Для идеальных газов, например, для $\varepsilon - 1$ получилось бы выражение вида [2]

$$\varepsilon - 1 = \frac{a}{T} + \frac{\beta}{T^2}. \tag{3'}$$

Если мы попробуем применить соотношение (3) к опытам Абегга — Зейтца на жидкостях, то удовлетворительного результата не получится. Его удается добиться, если учитывать не только напряженность «внешнего» электрического поля как меру эффективной силы внутри вещества, но также и учесть обычным образом влияние индуцированного молеку-

[1] Мы строили теорию в предположении, что дипольный момент не зависит от температуры. В какой мере оно может быть оправдано, мы обсудим в более детальной публикации.

[2] Более детальное обсуждение вопросов, изложенных здесь и ниже, будет скоро опубликовано.

лярного поля. Если сила,[3] созданная молекулярным полем, измеряется величиной $P/3$, для P получается в первом приближении по малой напряженности поля следующее соотношение:

$$P = \left(E + \frac{P}{3}\right)\Theta, \tag{4}$$

где Θ есть функция от температуры следующего вида:

$$\Theta = 3b + \frac{3a}{T}, \tag{5}$$

а a и b — постоянные, которые мы рассмотрим ниже. Диэлектрическая постоянная ε находится из соотношений (4) и (5) и формулы $D = E + P = \varepsilon E$:

$$\varepsilon = \frac{1 + 2\Theta/3}{1 - \Theta/3}. \tag{6}$$

С учетом (5) это выражение можно переписать в виде

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{\Theta}{3} = \frac{a}{T} + b \tag{7}$$

или окончательно

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} T = a + bT. \tag{7'}$$

Можно сказать, что произведение характеристического выражения $(\varepsilon - 1)/(\varepsilon + 2)$ и абсолютной температуры T есть линейная функция[4] T.

§ 3. Сравнение с экспериментом

Обсуждение формулы (3) для газов будет оставлено до более поздней детальной публикации; здесь же мы дадим только результаты сравнения формулы (7′) с данными Зейтца — Абегга. Наблюдения производились для пяти спиртов (метилового, этилового, пропилового, изобутилового и амилового) и для этилового эфира. Температура наблюдений покрывала интервал от $T = 153$ K до $T = 293$ K. Если вычислить величину[5]

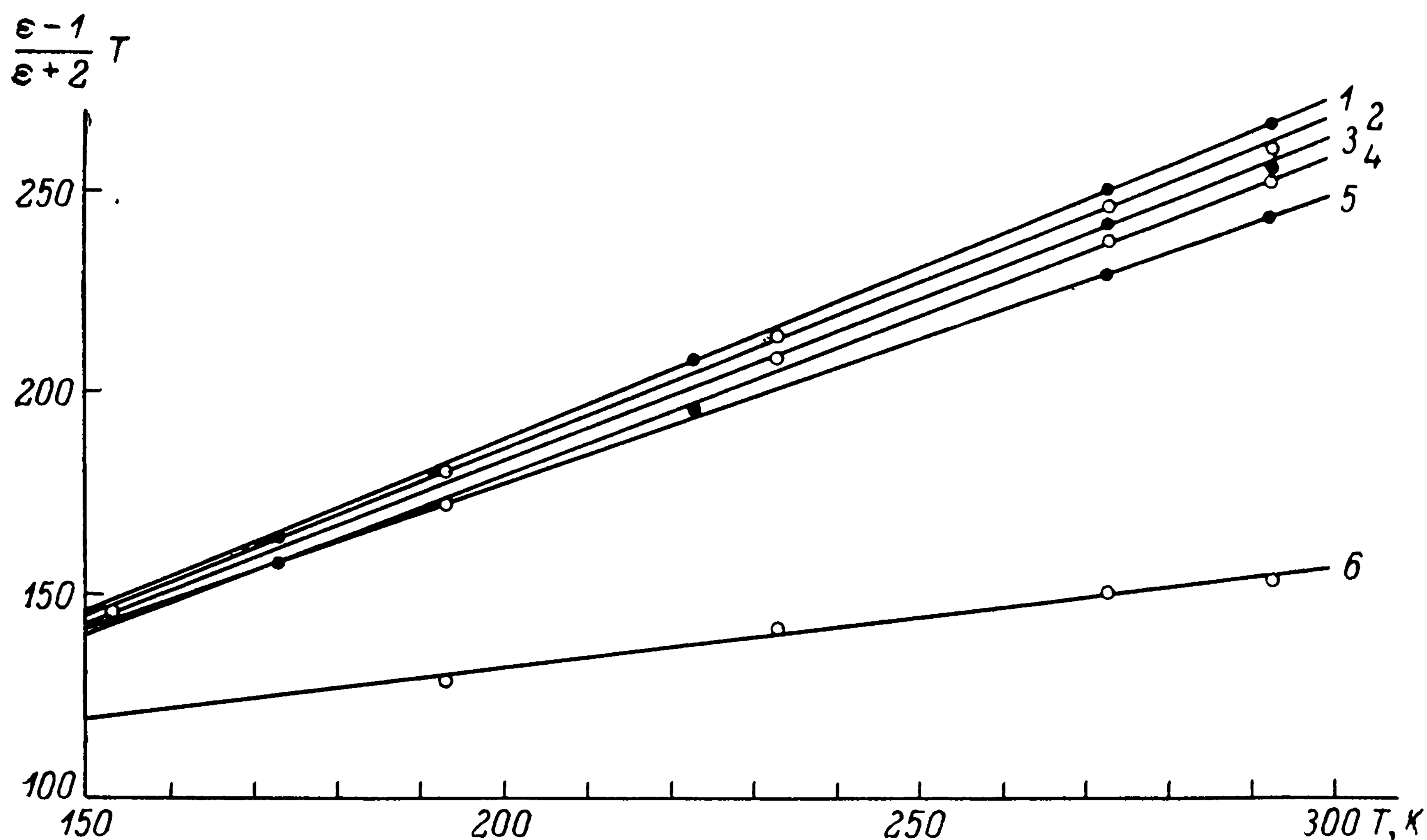
$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} T$$

[3] По поводу расчета этой силы см., например, книгу Лоренца [6, с. 303, примеч. 54].

[4] Мы приводим эту теорему в таком виде потому, что мы будем рассматривать жидкости только при сравнительно низких температурах, когда тепловым расширением можно пренебречь. Строго говоря, данная теорема формулируется так: произведение выражения Клаузиуса—Мосотти $(\varepsilon - 1)/(\varepsilon + 2)\,\rho$ (ρ обозначает плотность) на абсолютную температуру T есть линейная функция последней.

[5] В основе расчета лежат данные, приведенные в таблицах Ландольдта—Бёрнштейна (Landoldt—Börnstein).

и построить график ее зависимости от температуры, откладываемой вдоль оси абсцисс, то получится диаграмма, изображенная на рисунке. Температурная ось начинается при 150 K, а началу вертикальной оси, вдоль которой отложено выражение $\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}T$, соответствует число 100. С первого



взгляда видно, что точки, отвечающие данным опыта, несильно отклоняются от проведенных прямых линий,[6] т. е. что формула (7′) подтверждается наблюдениями. Константа a равна ординате при $T = 0$, а b равна тангенсу угла наклона. Эти значения даны в табл. 1, которая понятна без дополнительных объяснений.

Таблица 1

Вещество	a	b
Метиловый спирт	18	0.85
Этиловый спирт	20	0.82
Пропиловый спирт	21	0.80
Изобутиловый спирт	29	0.76
Амиловый спирт	32	0.72
Этиловый эфир	80	0.25

[6] Цифры 1, 2 и т. д. на графике относятся к различным веществам в порядке, указанном выше. Точки, отвечающие данным опыта, обозначены попеременно черными и белыми кружками.

Если экстраполировать формулу (7) к столь низким значениям T, чтобы $\Theta/3 = 1$, т. е. если T станет равной критической температуре T_k, определяемой соотношением

$$a/T_k + b = 1,$$

или

$$T_k = \frac{a}{1-b}, \tag{8}$$

то получится $\varepsilon = \infty$. На самом деле, естественно, эта экстраполяция не оправдана. Тем не менее критическая температура T_k имеет реальное значение. Детальная теория показывает, что для температур ниже T_k вещество может быть поляризовано в отсутствие внешнего поля, т. е. может наблюдаться остаточная электрическая поляризация. В известных мне случаях она не наблюдалась на опыте. Прежде чем достигается $T = T_k$, жидкость затвердевает и соотношения (7) и (7′) становятся неприменимыми, поскольку молекулы уже не могут свободно вращаться. В отношении того, что можно сказать в этом случае о твердых телах, я опять сошлюсь на более подробную публикацию, заметив здесь только, что критическая температура T_k играет роль, аналогичную так называемой точке Кюри ферромагнитных веществ.

§ 4. Физический смысл постоянных a и *b*. Вычисление элементарных дипольных моментов

Отклонение от горизонтальности прямых на приведенном графике обусловлено наличием «смещенных электронов». Если бы только они и присутствовали, мы получили бы $a = 0$ и вместо соотношения (7′) — формулу

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} = b, \tag{9}$$

т. е., как уже отмечалось во введении, ε оказалось бы независимым от температуры, в противоречии с экспериментальными данными.

Пусть заряд «смещенных электронов» есть e и имеется N_1 электронов, на которые действует возвращающая сила f_1, отнесенная к единичному смещению, N_2 электронов, на которые действует сила f_2, и т. д. Тогда b следующим образом выражается как функция этих величин:

$$3b = \sum_p \frac{N_p e^2}{f_p}. \tag{10}$$

В этом случае $1 + 3b$ равно диэлектрической постоянной при условии, что: а) имеет место только смещение электронов; б) взаимодействием молекул можно пренебречь.

Здесь нас в первую очередь интересует постоянная a. Считая, что у всех молекул имеются одинаковые (фиксированные) дипольные мо-

менты m и обозначая посредством N число молекул в кубическом сантиметре, получаем для a

$$a = Nm^2/9k. \tag{11}$$

Здесь k есть универсальная постоянная, на которую следует умножить натуральный логарифм вероятности, чтобы получить энтропию системы. Согласно Планку [7], ее значение есть $1.346 \cdot 10^{-16}$ эрг. Число молекул N в кубическом сантиметре можно вычислить, зная плотность вещества, молекулярный вес и массу атома водорода ($1.63 \cdot 10^{-24}$ г) [7]. Используя экспериментальные значения плотности при комнатной температуре, мы рассчитали m по формуле

$$m = \frac{3}{\sqrt{4\pi}} \sqrt{\frac{ka}{N}},$$

следующей из (11). Множитель $1/\sqrt{4\pi}$ в правой части возник при переходе к обычным электростатическим единицам от рациональных единиц, в которых были записаны предыдущие формулы: в рациональной системе единица электрического заряда составляет $1/\sqrt{4\pi}$ от единицы в обычной системе. Дипольные моменты m имеют размерность: $г^{1/2} \cdot см^{5/2} \cdot с^{-1}$. Их значения приведены в табл. 2 для упоминавшихся выше жидкостей, так же как и для нескольких новых.

Таблица 2

Вещество	Химическая формула	m
Метиловый спирт	$CH_3 \cdot OH$	$3.4 \cdot 10^{-19}$
Этиловый спирт	$C_2H_5 \cdot OH$	$4.3 \cdot 10^{-19}$
Изобутиловый спирт	$C_3H_7 \cdot OH$	$5.0 \cdot 10^{-19}$
	$(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2OH$	$6.5 \cdot 10^{-19}$
Амиловый спирт	$C_5H_{11} \cdot OH$	$7.5 \cdot 10^{-19}$
Вода	$H \cdot O \cdot H$	$5.7 \cdot 10^{-19}$
Этиловый эфир	$C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$	$11.8 \cdot 10^{-19}$
Ацетон	$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$	$3.4 \cdot 10^{-19}$
Толуол	$C_6H_5 \cdot CH_3$	$5.1 \cdot 10^{-19}$
Нитробензол	$C_6H_5 \cdot NO_2$	$5.7 \cdot 10^{-19}$

Хотя эти цифры нельзя считать очень точными, они ясно показывают, что сорт молекулы не оказывает существенного влияния на величину m. Как показывают химические формулы, кислород, например, может присутствовать в гидроксильной группе, в то время как в другом случае (этиловый эфир) он служит для связывания двух алкильных радикалов, а в ацетоне он связывается двойной связью с атомами C. Кроме того, сюда включены два циклических соединения; мы замечаем, что толуол вообще не содержит кислорода, тогда как другое соединение, нитробензол, содержит кислород в группе NO_2, т. е. в положении, существенно отлича-

ющемся от упомянутых выше. Значения диэлектрической постоянной при комнатной температуре также варьируются в широких пределах — от 2.33 для толуола до 37.8 для нитробензола и 80 для воды. Делать общие выводы относительно численных значений m мне представляется преждевременным. Мы вернемся к этому вопросу в более детальной публикации, воспользовавшись большим количеством данных.

Здесь следует отметить еще одно обстоятельство. Если представить себе дипольный момент m как образованный двумя элементарными электрическими зарядами e (противоположного знака), находящимися на расстоянии l, то при $e = 4.69 \cdot 10^{-10}$ электростатических единиц [7], принимая для момента среднее значение $m = 5.4 \cdot 10^{-19}$, мы получаем $l = 1.1 \times \times 10^{-9}$ см.

Поскольку, с другой стороны, следует считать, что величина, которая служит оценкой диаметра молекулы, заметно превышает 10^{-8} см, мы видим, что фактически внутри молекулы есть достаточно места для такого диполя. [7]

Литература

1. *Abegg R., Seitz W.*, Ztschr. phys Chem., 1899, **29**, 242, 491.
2. *Hasenoerl F.*, Wiener Ber., 1896, **105**, 460.
3. *Baedeker K.*, Ztschr. phys. Chem , 1901, **36**, 305.
4. *Tangl K.*, Ann. Physik, 1903, **10**, 748.
5. *Ratz F.*, Ztschr phys. Chem , 1896, **19**, 94.
6. *Lorentz H. A.* The theory of electrons. Teubner, 1909.
7. *Planck M.* Theorie der Wärmestrahlung. Leipzig, 1906, S. 162.

Статья 2

ТЕОРИЯ АНОМАЛЬНОЙ ДИСПЕРСИИ В ОБЛАСТИ ДЛИННОВОЛНОВОГО ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Поступила в редакцию
9 августа 1913 г.

Как известно, различные вещества, такие как вода и этиловый спирт, обнаруживают поразительное изменение как коэффициента преломления, так и коэффициента поглощения уже в области длинных волн. Рассмотрим сперва коэффициент преломления. Кривая его зависимости от частоты обладает следующими особенностями.

Кривая обнаруживает: а) общее непрерывное уменьшение коэффициента преломления с ростом частоты — от довольно большого значения, соответствующего статической диэлектрической постоянной, до величины, мало отличающейся от единицы, которая оказывается того же порядка,

---

[7] Приводя это соображение, мы не подразумеваем, что дипольный момент следует считать устроенным именно таким образом.

что и оптический коэффициент преломления; на этот общий ход кривой налагаются б) вторичные максимумы, которые, видимо, не имеют отношения к общей форме кривой поглощения. Мое внимание привлекло то обстоятельство, что, в частности, характеристическая аномалия дисперсии (пункт а)) обнаруживается в веществе, где температурная зависимость диэлектрической проницаемости заставляет предполагать существование внутри молекул жестких постоянных дипольных моментов.[1] В связи с этим я предпринял попытку, частично в сотрудничестве с Р. Ортвеем, осмыслить количественно описанное выше поведение на основе рассмотрения постоянных дипольных моментов.[2] Ниже я хочу показать, как поведение, описанное в пункте а), можно объяснить на основе этой гипотезы. Я рассчитываю в последующей публикации с Ортвеем объяснить максимумы, упомянутые в пункте б). Мы хотим связать их со структурами, получающимися путем ассоциации молекул и способными совершать колебания.

Качественно объяснение, предложенное на последующих страницах, можно кратко резюмировать следующим образом: если к диэлектрику внезапно приложить электрическое поле, то по истечении короткого, но конечного промежутка времени молекулы расположат оси своих дипольных моментов таким образом, что установится определенное значение поляризации.[a] Эта поляризация зависит от температуры и напряженности поля, впоследствии она будет испытывать только малые флуктуации, обусловленные молекулярным движением. С этой установившейся поляризацией по существу и связано происхождение большой диэлектрической постоянной, наблюдаемой в статическом поле. Более того, в диэлектрическую постоянную дают вклад электроны, смещенные из своих положений равновесия; в статическом случае, однако, вклад от них гораздо меньше, чем от постоянных моментов. Если поле после очень короткого промежутка времени исчезает или, что ближе к реальности, если мы подвергаем вещество действию электромагнитных волн, так что электрическая сила осциллирует много раз за секунду между положительным и отрицательным максимальными значениями, то тогда одна четверть периода будет недостаточным временем для создания такой степени ориентации молекул, чтобы была достигнута полная статическая поляризация. Если перейти к очень быстрым осцилляциям, молекулы вообще не смогут упорядочиться, и только электроны могут дать вклад в дисперсионные явления. Следовательно, важным шагом количественного расчета является вычисление вышеупомянутого «времени релаксации», отсюда мы можем сразу определить частоту, при которой начинается аномальное поведение дисперсионной кривой. Но вместо того чтобы ограничиться вычислением времени релаксации, о котором говорилось, мы рассмотрим более общую задачу, получив дифференциальное уравнение, решение которого даст

---

[1] В настоящее время готовится к печати обстоятельная статья о связи отклонения от закона Клаузиуса—Мосотти с гипотезой о существовании постоянных дипольных моментов. Ее выводы изложены в моей краткой заметке [1].

[2] Я отсылаю читателя к работе [2], где приводится литература по данному вопросу и обсуждаются экспериментальные данные.

нам среднюю скорость изменения ориентации осей дипольных моментов как функцию переменной вынуждающей силы. После этого простое вычисление дает среднюю поляризацию, откуда получаются коэффициенты преломления и поглощения как функции частоты. Само же это дифференциальное уравнение обобщает уравнение Эйнштейна для определения среднего квадрата смещения частицы, совершающей броуновское движение.

§ 1. Дифференциальное уравнение для функции распределения осей диполей

Чтобы упростить насколько возможно последующие рассуждения и установить прямую связь с рассуждениями Эйнштейна, мы в настоящей работе заменим истинную среду воображаемой. В истинной среде оси дипольных моментов могут иметь все возможные направления в пространстве; в нашей модели, однако, мы будем считать, что оси всех дипольных моментов могут вращаться только в одной плоскости, которая содержит направление электрической силы. Тогда направление данной оси в любой момент времени можно определить одним углом α, который будет отсчитываться от положительного направления электрической силы. Диэлектрическое состояние вещества в каждый момент времени определяется числом молекул, для которых направление оси дипольного момента лежит в интервале углов $d\alpha$. Мы обозначим это число

$$dz = F d\alpha.$$

F — это искомая функция распределения. Она зависит от α и от времени t, поскольку мы рассматриваем нестационарное состояние. За короткий промежуток времени Δt величина F изменится на ΔF, а число диполей в интервале углов $d\alpha$ изменится на

$$\Delta dz = \Delta F d\alpha.$$

Оба изменения — как то, которое обозначено d, так и то, что обозначается Δ — считаются по существу конечными, хотя рассматриваются как «физически бесконечно малые».

Задача, таким образом, сводится к вычислению F. Для этого мы применим эйнштейновский метод [3] рассмотрения броуновского движения.

Рассмотрим ось α и отметим на ней начало интервала $d\alpha$; мы можем сосчитать число молекул, дипольные моменты которых «пересекают точку α слева направо» за интервал времени Δt. Искомая величина представляет собой сумму двух слагаемых.

Во-первых, на каждую молекулу действует со стороны внешнего поля момент сил

$$-m\mathfrak{K} \sin \alpha,$$

где m — дипольный момент, а $\mathfrak{K}$ — электрическая сила, действующая на диполь. Согласно Лоренцу, последнюю можно вычислить через электрическое поле и поляризацию по формуле

$$\mathfrak{K} = \mathfrak{E} + \frac{4\pi}{3}\mathfrak{P}.$$

Если коэффициент вязкости рассматриваемой жидкости есть η, а молекулу рассматривать как сферу радиуса a, то на молекулу действует момент, обусловленный вязкой силой:

$$-8\pi\eta a^3 \frac{d\alpha}{dt} = -\rho \frac{d\alpha}{dt}.$$

За промежуток времени Δt следует ожидать среднего изменения угла

$$\Delta\alpha = -\frac{1}{\rho} m\mathfrak{K} \sin\alpha \Delta t$$

под действием внешнего момента сил.[6] Этому изменению соответствует число молекул, равное

$$F\,\Delta\alpha = -\frac{1}{\rho} m\mathfrak{K} \sin\alpha F\,\Delta t, \tag{1}$$

чьи моменты пересекают точку α слева направо.

Во-вторых, угол α будет флуктуировать на величину ε в результате столкновений. Если средний квадрат этих флуктуаций обозначить ε_m^2, то, следовательно,

$$-\frac{1}{2}\varepsilon_m^2 \frac{\partial F}{\partial \alpha} \tag{2}$$

молекул пересекут точку α в течение каждого интервала Δt.

Получим теперь из выражений (1) и (2) число моментов, которые пересекают точку α слева направо за интервал времени Δt:

$$-\left(\frac{1}{\rho} m\mathfrak{K} \sin\alpha F\,\Delta t + \frac{1}{2}\varepsilon_m^2 \frac{\partial F}{\partial \alpha}\right). \tag{3}$$

Это выражение давало бы увеличение числа молекул в интервале $d\alpha$, если бы другие молекулы не покидали одновременно этот интервал в точке $\alpha + d\alpha$. Последнее число можно найти, разлагая полученное выше выражение (3); это дает

$$-\left(\frac{1}{\rho} m\mathfrak{K} \sin\alpha F\,\Delta t + \frac{1}{2}\varepsilon_m^2 \frac{\partial F}{\partial \alpha}\right) -$$
$$-\frac{\partial}{\partial \alpha}\left(\frac{1}{\rho} m\mathfrak{K} \sin\alpha F\,\Delta t + \frac{1}{2}\varepsilon_m^2 \frac{\partial F}{\partial \alpha}\right) d\alpha. \tag{3'}$$

Вычитая (3′) из (3), мы получаем в результате искомое изменение числа осей дипольных моментов, расположенных в интервале углов $d\alpha$, за интервал времени Δt:

$$\Delta F\,d\alpha = \frac{\partial}{\partial\alpha}\left(\frac{1}{\rho}\,m\mathfrak{K}\sin\alpha F\,\Delta t + \frac{1}{2}\,\varepsilon_m^2\,\frac{\partial F}{\partial\alpha}\right)d\alpha. \tag{4}$$

Если бы состояние было стационарным, т. е. если бы $\mathfrak{K}$ не зависело от t, мы могли бы вычислить из уравнения (4) с помощью соотношения Эйнштейна среднеквадратичную флуктуацию ε_m^2, поскольку F определялось бы в этом случае законом Максвелла — Больцмана. Согласно ему, как известно, F должно иметь вид

$$F = \mathrm{const}\exp\left(\frac{m\mathfrak{K}\cos\alpha}{kT}\right),$$

где $k = 1.346\cdot10^{-16}$ эрг — постоянная Больцмана, а T — абсолютная температура. С другой стороны, выражение в скобках в (4) должно обращаться в нуль для стационарного состояния, и отсюда мы находим в согласии с Эйнштейном:

$$\frac{1}{2}\,\varepsilon_m^2 = \frac{1}{\rho}\,kT\Delta t.$$

Это значение среднего квадрата флуктуации, характерное для броуновского движения, должно быть по крайней мере приближенно правильным для нестационарных состояний. Поэтому мы положим эту величину в (4) равной kT/ρ и получим

$$\Delta F\,d\alpha = \frac{\partial}{\partial\alpha}\left(\frac{1}{\rho}\,m\mathfrak{K}\sin\alpha\,F + \frac{1}{\rho}\,kT\,\frac{\partial F}{\partial\alpha}\right)\Delta t\,d\alpha.$$

Поделив это выражение на Δt и полагая, что $\Delta F/\Delta t$ можно заменить на $\partial F/\partial t$, мы получим после простого преобразования искомое дифференциальное уравнение для F в следующем виде: [3]

$$\rho\,\frac{\partial F}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial\alpha}\left(m\mathfrak{K}\sin\alpha\,F + kT\,\frac{\partial F}{\partial\alpha}\right). \tag{5}$$

При заданном $\mathfrak{K}$ оно определяет F как функцию t и α.

Вспомним теперь, что ρ определяется выражением

$$\rho = 8\pi\eta a^3, \tag{6}$$

если считать, что в нашем случае, т. е. для молекул, сохраняет смысл обычный коэффициент вязкости η, и рассматривать молекулу как сферу радиуса a. Очевидно, что при таких предположениях мы можем получить только приближенное значение величины ρ; по смыслу вывода уравнение (5) имеет более широкую область применимости, если не задаваться определенным значением ρ.

---

[3] Смысл уравнения (5) может показаться более ясным, если учесть, что первый член в скобках есть мера изменения плотности распределения осей дипольных моментов, обусловленного внешней силой, а второй член — мера аналогичного изменения, обусловленного «осмотическим моментом сил», пропорциональным температуре и плотности.

§ 2. Вычисление функции распределения для периодически изменяющегося поля

Известно, что при средних температурах моменты сил, действующие на молекулярные диполи, слишком малы, чтобы быть в состоянии вызвать сколько-нибудь значительную асимметрию ориентации осей диполей. В силу этого обстоятельства дипольный момент с высокой точностью пропорционален напряженности электрического поля. Предположение о пропорциональности оправдано еще лучше для случая переменных полей, где конечное состояние ни разу не достигается в течение четверти периода. Тогда, для того чтобы практически получить решение уравнения (5), мы можем разложить F по степеням амплитуды $\mathfrak{K}$, которую мы будем обозначать K, и отбросить степени K выше первой. Мы считаем $\mathfrak{K}$ периодической функцией вида

$$\mathfrak{K} = Ke^{i\omega t},$$

где ω обозначает число осцилляций за 2π секунд, и полагаем F равным

$$F = F_0 + KF_1.$$

Подставляя это выражение для F в уравнение (5) и приравнивая члены, пропорциональные нулевой и первой степени K в правой и левой его частях, мы получаем два уравнения:

$$\rho \frac{\partial F_0}{\partial t} - kT \frac{\partial^2 F}{\partial \alpha^2} = 0,$$

$$\rho \frac{\partial F_1}{\partial t} - kT \frac{\partial^2 F_1}{\partial \alpha^2} = \frac{m\mathfrak{K}}{K} \frac{\partial}{\partial \alpha} (F_0 \sin \alpha) \tag{7}$$

для определения F_0 и F_1.

Рассмотрим сперва F_0. Мы можем считать a priori, что F_0 должно быть периодической функцией α, т. е. мы можем разложить F_0 в ряд по синусам и косинусам углов, кратных α. Если написать, например, отдельный член такого ряда в виде

$$\Theta_n \cos n\alpha,$$

где Θ_n — функция t, подлежащая определению, эта функция должна удовлетворять уравнению

$$\rho \frac{d\Theta_n}{dt} + n^2 kT\Theta_n = 0.$$

Отсюда получаем для Θ_n:

$$\Theta_n = \text{const} \exp\left(-\frac{n^2 kT}{\rho}\right),$$

т. е. все члены ряда Фурье, соответствующие номеру n, отличному от нуля, затухают в силу экспоненциальной зависимости от времени. Следо-

вательно, они не играют никакой роли в конечном состоянии и F_0 должно иметь постоянное значение A:

$$F_0 = A. \tag{8}$$

Подставляя это значение F_0 во второе уравнение (7) и заменяя $\mathfrak{K}/K$ на $e^{i\omega t}$, мы получаем дифференциальное уравнение

$$\rho \frac{\partial F_1}{\partial t} - kT \frac{\partial^2 F_1}{\partial \alpha^2} = mA \cos \alpha e^{i\omega t}$$

для функции F_1.

Частное решение этого уравнения, соответствующее данному виду правой части, есть

$$\frac{mA}{kT + i\omega\rho} \cos \alpha e^{i\omega t}.$$

Из других решений, которые возможны при правой части, равной нулю, по изложенным выше причинам остается только $F_1 = B = \text{const}$, и мы получаем

$$F_1 = B + \frac{mA}{kT + i\omega\rho} \cos \alpha e^{i\omega t}. \tag{9}$$

Согласно (8) и (9), F теперь можно представить в виде

$$F = A\left(1 + \frac{mKe^{i\omega t}}{kT + i\omega\rho} \cos \alpha\right) + KB.$$

С другой стороны, для очень малых значений угловой частоты ω закон Максвелла—Больцмана дает

$$F = A \exp\left(\frac{m\mathfrak{K}}{kT} \cos \alpha\right) = A\left(1 + \frac{mKe^{i\omega t}}{kT} \cos \alpha\right).$$

Соответственно мы должны положить $B = 0$ и получаем окончательно для произвольных ω

$$F = A\left(1 + \frac{mKe^{i\omega t}}{kT + i\omega\rho} \cos \alpha\right). \tag{10}$$

Определив функцию распределения (10), мы достигли цели, поставленной в данном параграфе. С ее помощью мы можем найти среднюю поляризацию как функцию времени и вычислить коэффициенты преломления и поглощения. Прежде чем приступить к этим расчетам, мы хотим посредством короткой промежуточной выкладки определить величину, которая играет роль времени релаксации τ. С этой целью мы поставим вопрос, как систематическое расположение осей диполей, созданное внешней силой, превращается в случайное, если сила внезапно исчезает.

Пока сила K действует, мы можем положить, в соответствии со статистической механикой,

$$F = A\left(1 + \frac{mK \cos \alpha}{kT}\right),$$

где все символы имеют тот же смысл, что и выше. Для $K = 0$, т. е. при внезапном выключении внешнего поля, F должно удовлетворять уравнению

$$\rho \frac{\partial F}{\partial t} = kT \frac{\partial^2 F}{\partial \alpha^2},$$

которое получается из основного уравнения (5), если в нем положить $\mathfrak{K} = 0$. Легко видеть, что решение этого уравнения в частных производных, соответствующее сформулированному выше начальному условию при $t = 0$, имеет вид

$$F = A\left[1 + \frac{mK\cos\alpha}{kT}\exp\left(-\frac{kT}{\rho}t\right)\right].$$

Таким образом, упорядоченное расположение, описываемое вторым членом в скобках, убывает экспоненциально со временем, так что по истечении времени релаксации

$$\tau = \rho/kT$$

оно уменьшится в e раз.

Если сравнить полученное здесь выражение для времени релаксации τ с формулой (10), мы увидим, что частота возбуждающего поля вызывает существенное изменение распределения осей диполей, когда $\omega\rho/kT$, т. е. $\omega\tau$, принимает значения порядка единицы. Это значит, как и следовало ожидать, что влияние частоты становится заметным, когда период электрического колебания и время релаксации принимают сравнимые значения.

§ 3. Вычисление коэффициентов преломления и поглощения как функций частоты

Число молекул с дипольными моментами, лежащими в интервале углов $d\alpha$, равно, согласно (10),

$$F\,d\alpha = A\left(1 + \frac{mKe^{i\omega t}}{kT + i\omega\rho}\cos\alpha\right)d\alpha.$$

Нас интересует только компонента этого дипольного момента в направлении возбуждающей силы, имеющая значение $m\cos\alpha$.

Поляризация, таким образом, равна

$$\int_0^{2\pi} Fm\cos\alpha\,d\alpha = A\int_0^{2\pi}\left(1 + \frac{mKe^{i\omega t}}{kT + i\omega\rho}\cos\alpha\right)m\cos\alpha\,d\alpha,$$

или, поскольку среднее значение $\cos\alpha$ равно нулю,

$$A\frac{m^2Ke^{i\omega t}}{kT + i\omega\rho}\int_0^{2\pi}\cos^2\alpha\,d\alpha.$$

С другой стороны, число молекул в одном кубическом сантиметре есть

$$\int_0^{2\pi} F\,d\alpha = A \int_0^{2\pi} d\alpha.$$

Отсюда мы получаем для среднего наблюдаемого момента m молекулы[в]

$$\bar{m} = \frac{\int_0^{2\pi} Fm \cos\alpha\,d\alpha}{\int_0^{2\pi} F\,d\alpha} = \frac{m^2 K e^{i\omega t}}{kT + i\omega\rho} \frac{\int_0^{2\pi} \cos^2\alpha\,d\alpha}{\int_0^{2\pi} d\alpha},$$

или [4]

$$\bar{m} = \frac{m^2 K}{2kT} \frac{e^{i\omega t}}{1 + i\omega\rho/kT}. \qquad (11)$$

Дальнейший ход расчета следует известному методу. Согласно Лоренцу, величину $\mathfrak{K} = K e^{i\omega t}$ следует отождествить с $\mathfrak{E} + (4\pi/3)\,\mathfrak{P}$. Здесь поляризация $\mathfrak{P}$ вычисляется как средний дипольный момент одного кубического сантиметра, а диэлектрическая индукция $\mathfrak{D}$ получается отсюда по формуле

$$\mathfrak{D} = \mathfrak{E} + 4\pi\mathfrak{P}.$$

Выражение в правой части теперь можно представить как величину пропорциональную $\mathfrak{E}$; множитель перед $\mathfrak{E}$ и будет искомый квадрат комплексного коэффициента преломления $\mathfrak{n}$. До этого места вычисления будут проделаны в данном параграфе. В следующем параграфе мы разделили эту величину на две компоненты, обычный коэффициент преломления n и коэффициент поглощения $\varkappa$, и рассмотрим, как эти две экспериментально измеримые величины зависят от частоты. Если число молекул в кубическом сантиметре равно N, то, согласно (11), мы имеем

$$\mathfrak{P} = \frac{Nm^2}{2kT} \frac{K e^{i\omega t}}{1 + i\omega\rho/kT} = \frac{Nm^2}{2kT} \frac{\mathfrak{K}}{1 + i\omega\rho/kT},$$

или, считая, что действующее поле определяется соотношением Лоренца,

$$\mathfrak{P} = \frac{Nm^2}{2kT} \frac{1}{1 + i\omega\rho/kT} \left(\mathfrak{E} + \frac{4\pi}{3}\mathfrak{P}\right).$$

Этот результат был бы совершенно правильным, если бы полная диэлектрическая поляризация определялась одними только диполями.

---

[4] Из выражения (11) следует, что в пределе $\omega = 0$

$$\bar{m} = m^2 K/2kT.$$

Если бы не вводилось упрощающее предположение, что все оси диполей лежат в одной плоскости, вместо множителя 1/2 появился бы множитель 1/3.

Однако влияние смещенных электронов тоже следует принять во внимание. Если считать, например, что на молекулу приходится один такой электрон с зарядом e и квазиупругой постоянной f, равной квазиупругой силе, возникающей при его смещении из положения равновесия на единичное расстояние, то эти электроны дают в величину $\mathfrak{P}$ дополнительный вклад

$$\mathfrak{P} = \frac{Ne^2}{f}\left(\mathfrak{E} + \frac{4\pi}{3}\mathfrak{P}\right).$$

Если на молекулу приходится большее число электронов и если силы их связи различны, то надо величину e^2/f заменить на $\sum e^2/f$. Кроме того, написанное выше выражение справедливо, только если частота возбуждающей волны не близка к резонансной частоте одного из электронов. Мы здесь ограничиваемся обсуждением длинноволновой области спектра, где влияние электронов можно описать приведенным выражением.

Таким образом, для полной поляризации мы получаем

$$\mathfrak{P} = \left(\frac{Nm^2}{2kT}\frac{1}{1+\frac{i\omega\rho}{kT}} + \frac{Ne^2}{f}\right)\left(\mathfrak{E} + \frac{4\pi}{3}\mathfrak{P}\right).$$

Если временно ввести сокращение

$$\frac{Nm^2}{2kT}\frac{1}{1+i\omega\rho/kT} + \frac{Ne^2}{f} = \frac{3}{4\pi}\beta, \tag{12}$$

мы получаем для $4\pi\mathfrak{P}$ выражение

$$4\pi\mathfrak{P} = [3\beta/(1-\beta)]\,\mathfrak{E}.$$

С другой стороны, диэлектрическую индукцию $\mathfrak{D}$ можно найти из соотношения

$$\mathfrak{D} = \mathfrak{E} + 4\pi\mathfrak{P},$$

и мы получим для нее

$$\mathfrak{D} = \mathfrak{E} + \frac{3\beta}{1-\beta}\mathfrak{E} = \frac{1+2\beta}{1-\beta}\mathfrak{E}. \tag{13}$$

Фактор $(1+2\beta)/(1-\beta)$ есть квадрат комплексного коэффициента преломления $\mathfrak{n}$, для которого мы получаем из (12) и (13) следующее явное выражение:

$$\mathfrak{n}^2 = \frac{1+2\left(\frac{4\pi}{3}\frac{Ne^2}{f} + \frac{4\pi}{4}\frac{Nm^2}{2kT}\frac{1}{1+i\omega\rho/kT}\right)}{1-\left(\frac{4\pi}{3}\frac{Ne^2}{f} + \frac{4\pi}{3}\frac{Nm^2}{2kT}\frac{1}{1+i\omega\rho/kT}\right)}. \tag{14}$$

Вместо величин Ne^2/f и $Nm^2/2kT$ мы можем ввести квадраты коэффициента преломления для быстрых и очень медленных осцилляций соответственно. Мы обозначим первый квадрат через ε_∞, а второй через ε_0. Символ ∞ в ε_∞ означает, что эта величина относится к осцилляциям, для которых дипольный вклад обратился в нуль, а не к бесконечно быстропере-

менным осцилляциям. Как показывает численный расчет, который будет представлен ниже, это относится к длинам волн (измеренным в воздухе) приблизительно от 1 до 0.1 мм.

Выражение (14) при очень высоких частотах дает

$$\mathfrak{n}^2 = \varepsilon_\infty = \frac{1 + 2\,(4\pi/3)\,(Ne^2/f)}{1 - (4\pi/3)\,(Ne^2/f)},$$

а при очень низких частотах

$$\mathfrak{n}^2 = \varepsilon_0 = \frac{1 + 2\,(4\pi/3)\,(Ne^2/f + Nm^2/2kT)}{1 - (4\pi/3)\,(Ne^2/f + Nm^2/2kT)}.$$

Из этих двух формул мы получаем

$$\frac{4\pi}{3}\frac{Ne^2}{2f} = \frac{\varepsilon_\infty - 1}{\varepsilon_\infty + 2}$$

и

$$\frac{4\pi}{3}\frac{Nm^2}{2kT} = \frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_0 + 2} - \frac{\varepsilon_\infty - 1}{\varepsilon_\infty + 2},$$

так что вместо (14) мы можем написать

$$\mathfrak{n}^2 = \frac{1 + 2\dfrac{\varepsilon_\infty - 1}{\varepsilon_\infty + 2} + \dfrac{2}{1 + i\omega\rho/kT}\left(\dfrac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_0 + 2} - \dfrac{\varepsilon_\infty - 1}{\varepsilon_\infty + 2}\right)}{\left(1 - \dfrac{\varepsilon_\infty - 1}{\varepsilon_\infty + 2}\right) - \dfrac{1}{1 + i\omega\rho/kT}\left(\dfrac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_0 + 2} - \dfrac{\varepsilon_\infty - 1}{\varepsilon_\infty + 2}\right)}.$$

Окончательная формула получается отсюда путем простой перегруппировки членов:

$$\mathfrak{n}^2 = \frac{\dfrac{\varepsilon_0}{\varepsilon_0 + 2} + \dfrac{i\omega\rho}{kT}\dfrac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon_\infty + 2}}{\dfrac{1}{\varepsilon_0 + 2} + \dfrac{i\omega\rho}{kT}\dfrac{1}{\varepsilon_\infty + 2}}. \qquad (14')$$

§ 4. Численные расчеты и графическое представление

Прежде чем разделить $\mathfrak{n}$ на коэффициенты преломления и поглощения, мы оценим численное значение, которое следует ожидать для величины $\rho\omega/kT$, определяющей ход дисперсионной кривой.

Согласно (6), мы имеем

$$\rho = 8\pi\eta a^3.$$

Пусть $a = 10^{-8}$ см и $\eta = 0.0106$ (что соответствует воде при 18 °C). Вводя число осцилляций в секунду ν вместо ω, мы находим, что отношение $\rho\omega/kT$ равно единице при 18 °C для величины ν, определяемой равенством

$$\nu = \frac{kT}{2\pi\rho} = \frac{kT}{16\pi^2\eta a^3},$$

которое дает

$$\nu = 2.35 \cdot 10^{10}.$$

Следовательно, согласно (14), аномальная дисперсия должна быть заметной при длине волны

$$\lambda = 1.28 \text{ см},$$

измеренной в воздухе. Если принять в качестве оценки радиуса молекулы $2 \cdot 10^{-8}$ см вместо $1 \cdot 10^{-8}$ см, то длина волны получается в 8 раз больше, т. е. оказывается равной

$$\lambda = 10.2 \text{ см}.$$

Примечательно, что область аномальной дисперсии в спектре можно приближенно рассчитать заранее, зная вязкость и молекулярные размеры, известные из теории газов. В будущих экспериментах по проверке данной теории мы особенно рекомендуем обращать внимание на температурную зависимость дисперсии и поглощения, которая должна быть весьма заметной, потому что коэффициент вязкости η так чувствителен к температуре.

Впрочем, формула для времени релаксации может найти качественное подтверждение независимо от измерений дисперсии, по известному возрастанию эффекта Керра, т. е. двойного лучепреломления в электрическом поле, с ростом частоты. Теорию этого явления можно развить аналогично данной здесь теории для электрической дисперсии, воспользовавшись идеей Ланжевена о том, что эффект Керра обусловлен ориентацией молекул с асимметрично связанными электронами. Может быть, достаточно отметить, что в опытах X. Абрахама и Ж. Лемуана получаются времена релаксации того же порядка, что и у нас.

После того как мы выяснили, что обсуждавшаяся здесь дисперсия ограничена случаем высокочастотных электромагнитных волн, мы сейчас обсудим более детально формулы для коэффициента преломления n и коэффициента поглощения $\varkappa$, следующие из соотношения (14′).

По определению,

$$\mathfrak{n} = n(1 - i\varkappa), \tag{15}$$

так что для определения n и $\varkappa$ необходимо только отделить вещественную и мнимую части квадратного корня из правой части (14′). Числитель мы можем записать в виде

$$\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_0 + 2} + \frac{i\omega\rho}{kT}\frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon_\infty + 2} = \left[\left(\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_0 + 2}\right)^2 + \frac{\omega^2\rho^2}{k^2T^2}\left(\frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon_\infty + 2}\right)^2\right]^{1/2} e^{i\varphi_1},$$

где введено обозначение

$$\operatorname{tg}\varphi_1 = \frac{\omega\rho}{kT}\frac{\varepsilon_0 + 2}{\varepsilon_\infty + 2}\frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon_0}. \tag{16}$$

Аналогичным образом знаменатель можно записать в виде

$$\left[\left(\frac{1}{\varepsilon_0+2}\right)^2+\frac{\omega^2\rho^2}{k^2T^2}\left(\frac{1}{\varepsilon_\infty+2}\right)^2\right]^{1/2} e^{i\varphi_2},$$

где

$$\operatorname{tg}\varphi_2=\frac{\omega\rho}{kT}\,\frac{\varepsilon_0+2}{\varepsilon_\infty+2}. \qquad (16')$$

Отсюда

$$\mathfrak{n}^2=n^2(1-i\varkappa)^2=\left[\frac{\left(\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_0+2}\right)^2+\frac{\omega^2\rho^2}{k^2T^2}\left(\frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon_\infty+2}\right)^2}{\left(\frac{1}{\varepsilon_0+2}\right)^2+\frac{\omega^2\rho^2}{k^2T^2}\left(\frac{1}{\varepsilon_\infty+2}\right)^2}\right]^{1/2} e^{-i(\varphi_2-\varphi_1)},$$

где, согласно (16) и (16′), разность $\varphi_2-\varphi_1$ определяется соотношением

$$\operatorname{tg}(\varphi_2-\varphi_1)=\frac{\operatorname{tg}\varphi_2-\operatorname{tg}\varphi_1}{1+\operatorname{tg}\varphi_2\operatorname{tg}\varphi_1}=\frac{\omega\rho}{kT}\,\frac{\varepsilon_0+2}{\varepsilon_\infty+2}\,\frac{1-\frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon_0}}{1+\frac{\omega^2\rho^2}{k^2T^2}\left(\frac{\varepsilon_0+2}{\varepsilon_\infty+2}\right)^2\frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon_0}}. \qquad (17)$$

Наконец, отделяя вещественную и мнимую части, получаем

$$n=\left[\frac{\left(\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_0+2}\right)^2+\frac{\omega^2\rho^2}{k^2T^2}\left(\frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon_\infty+2}\right)^2}{\left(\frac{1}{\varepsilon_0+2}\right)^2+\frac{\omega^2\rho^2}{k^2T^2}\left(\frac{1}{\varepsilon_\infty+2}\right)^2}\right]^{1/4}\cos\frac{\varphi_2-\varphi_1}{2}, \qquad (18)$$

$$\varkappa=\operatorname{tg}\frac{\varphi_2-\varphi_1}{2}.$$

Таким образом, при численных расчетах сначала из соотношения (17) определяется угол $\varphi_2-\varphi_1$, а затем с помощью (18) — искомые величины.

Качественное рассмотрение немедленно обнаруживает такое поведение n и $\varkappa$, какое мы и ожидали. Прежде всего из формулы (17) следует, что как для малых, так и для больших значений ω угол $\varphi_2-\varphi_1$ обращается в нуль. Отсюда в силу соотношения (18) $\varkappa$ должна проходить через максимум и обращаться в нуль как для очень длинных, так и для очень коротких волн. Поскольку, с другой стороны, в этих предельных случаях $\cos[(\varphi_2-\varphi_1)/2]$ обращается в единицу, первое соотношение (18) показывает, что при возрастании ω коэффициент преломления n будет убывать от $n=\sqrt{\varepsilon_0}$ до $n=\sqrt{\varepsilon_\infty}$, тем самым обнаруживая аномальную дисперсию.

Это поведение иллюстрируется графиком (см. рисунок). Он был построен в предположении, что $\omega\rho/kT$ принимает значение 1 при длине волны λ в воздухе, равной 1 см; тогда вместо $\omega\rho/kT$ можно подставить $1/\lambda$.

Далее, мы положили $\varepsilon_0 = 80$ и $\varepsilon_\infty = 2$. При этих численных значениях $\varphi_2 - \varphi_1$ можно вычислить из уравнения

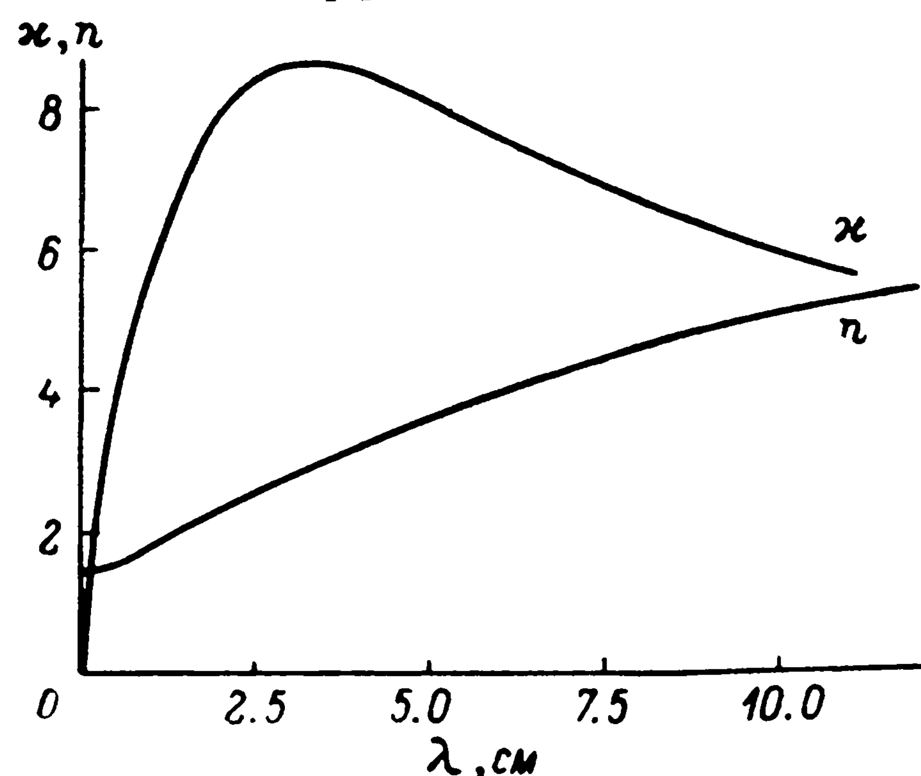
$$\operatorname{tg}(\varphi_2 - \varphi_1) = \frac{1}{\lambda} \frac{20.0}{1 + 10.5\,(1/\lambda)^2}.$$

Затем n и $\varkappa$ получаются из соотношений (18):

$$n = 8.94 \left[\frac{1 + 0.262\,(1/\lambda)^2}{1 + 420\,(1/\lambda)^2}\right]^{1/4} \cos\frac{\varphi_2 - \varphi_1}{2},$$

$$\varkappa = \operatorname{tg}\frac{\varphi_2 - \varphi_1}{2}.$$

Численные расчеты дают кривые зависимости коэффициента преломления n и коэффициента поглощения $\varkappa$ как функций длины волны, измеренной в сантиметрах.



Цифры на оси ординат относятся к коэффициенту преломления, в то время как $\varkappa$ соответствует десятикратно увеличенная шкала вдоль оси ординат.

Представляется излишним описывать эти кривые более детально.

Хотя результаты развитой выше теории нуждаются в количественном уточнении, мы верим, что существенные свойства аномальной дисперсии и поглощения электромагнитных волн в зависимости от их частоты, а также температуры, по всей видимости, могут быть теоретически описаны на основе гипотезы о постоянных дипольных моментах молекул.

Утрехт,
8 августа 1913 г.

Литература

1. *Debye P.*, Phys. Ztschr., 1912, **13**, 97.
2. *Eckert F.*, Verh. Dtsch. phys. Ges., 1913, **15**, 307.
3. *Einstein A.*, Ann. Physik, 1906, **19**, 371.

Статья 3

ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВЫ СИЛЫ СЦЕПЛЕНИЯ

Как хорошо известно, большой успех уравнения состояния Ван-дер-Ваальса существенным образом основан на предположении о силах притяжения между молекулами. Вдобавок ко внешнему давлению эти силы вызывают внутреннее давление, пропорциональное квадрату плотности.

Согласно Ван-дер-Ваальсу, эти силы притяжения существуют между молекулами любого рода и составляют общее свойство вещества. Представляет поэтому особый интерес рассмотреть происхождение этого универсального притяжения.

Сегодня нам известно с полной достоверностью, что молекула есть система электрических зарядов, и мы приходим к попытке найти электрическое происхождение ван-дер-ваальсовых сил. Нам, без сомнения, не потребуется исходить из особенностей молекулярной структуры. Столь общее свойство вещества, как ван-дер-ваальсово притяжение, не может потребовать для своего объяснения ничего, кроме совершенно внешних и общих всем молекулам свойств.

Ниже мы покажем, что фактически для понимания этого достаточно знать только то, что молекулы — это электрические системы, в которых заряды не привязаны жестко к своим положениям покоя. На основании этой гипотезы будет получено соотношение между постоянной притяжения Ван-дер-Ваальса, с одной стороны, и коэффициентом преломления и уширением спектральных линий — с другой.

§ 1. Уравнение Ван-дер-Ваальса

Начнем с того, что приведем несколько известных соотношений, которыми мы далее воспользуемся.

Рассмотрим газ, занимающий фактический объем V при давлении p и абсолютной температуре T. Если его масса есть G, молекулярный вес — M, а универсальную газовую постоянную обозначить через R ($R = 8.31 \times \times 10^7$ эрг), то, согласно уравнению состояния Ван-дер-Ваальса, мы имеем

$$\left(p+\frac{A}{V^2}\right)(V-B)=G\frac{R}{M}T. \qquad (1)$$

Здесь B обозначает учетверенный объем молекул, содержащихся в объеме V, а A служит мерой их взаимного притяжения.

Из этого уравнения обычным образом получаются соотношения для критической точки:

$$p_k=\frac{1}{27}\frac{A}{B^2}, \quad V_k=4B, \quad \frac{GR}{M}T_k=\frac{8}{27}\frac{A}{B}. \qquad (2)$$

Полная энергия газа есть сумма кинетической и потенциальной энергий. Ее зависимость от объема легко получается из термодинамического соотношения

$$\frac{\partial U}{\partial V}=T^2\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{p}{T}\right). \qquad (3)$$

Подставляя в правую часть уравнение состояния, мы получаем

$$\frac{\partial U}{\partial V}=\frac{A}{V^2}, \qquad (4)$$

или, интегрируя,

$$U = \Psi (T) - \frac{A}{V}. \tag{4'}$$

Чтобы вычислить ван-дер-ваальсову постоянную A, достаточно определить потенциальную энергию газа, которая дается в этой формуле членом $-A/V$.

Кроме той формы, в которой уравнение состояния было записано и которая относится к произвольному количеству G газа, мы будем пользоваться другой формой, относящейся к одному молю. Переходя к молярному объему

$$\mathfrak{v} = MV/G$$

и вводя вместо A и B постоянные a и b с помощью соотношений

$$a = \frac{M^2}{G^2} A, \quad b = \frac{M}{G} B, \tag{5}$$

мы приводим уравнение Ван-дер-Ваальса к виду

$$\left(p + \frac{a}{\mathfrak{v}^2}\right) (\mathfrak{v} - b) = RT. \tag{6}$$

Для критических величин мы имеем

$$p_k = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}, \quad \mathfrak{v}_k = 3b, \quad RT_k = \frac{8}{27} \frac{a}{b}. \tag{7}$$

Окончательно для энергии, отнесенной к одному молю, получается выражение

$$\mathfrak{u} = \psi (T) - \frac{a}{\mathfrak{v}}. \tag{8}$$

§ 2. Причина сцепления

Если представлять молекулу как жесткую электрическую систему, то между двумя такими системами, разумеется, всегда будут действовать силы, меняющие свой знак и величину в зависимости от их взаимной ориентации. Поскольку в газе встречаются все возможные ориентации, по ним следует произвести усреднение при расчете обусловленного притяжением члена, фигурирующего в уравнении состояния.

Выполняя эту процедуру усреднения, мы можем в общем случае определить вероятность произвольной ориентации на основе принципа Больцмана—Максвелла. Однако чем выше температура, тем менее существенной становится здесь зависимость от энергии взаимодействия. В пределе высоких температур все ориентации в пространстве следует считать равновероятными. Очевидно, формула Ван-дер-Ваальса требует, чтобы характеристическое сцепление, фигурирующее в уравнении, оставалось именно в этом предельном случае.

Легко показать, что силы, действующие со стороны одной жесткой электрической системы на другую, в среднем равны нулю. Фактически средний потенциал, созданный молекулой в какой-то отдаленной точке, можно рассматривать как созданный рядом концентрических сфер, покрытых слоями электрического заряда с постоянной поверхностной плотностью. Если молекула принимает все возможные ориентации в пространстве, каждый заряд занимает в среднем все точки сферы с одинаковой частотой. Поскольку известно, что сфера с зарядом постоянной поверхностной плотности действует на точки вне сферы как если бы весь заряд находился в центре и поскольку полный заряд молекулы равен нулю, средний потенциал в рассматриваемой точке будет равен нулю. Таким образом, в среднем две молекулы, считающиеся жесткими, не взаимодействуют.

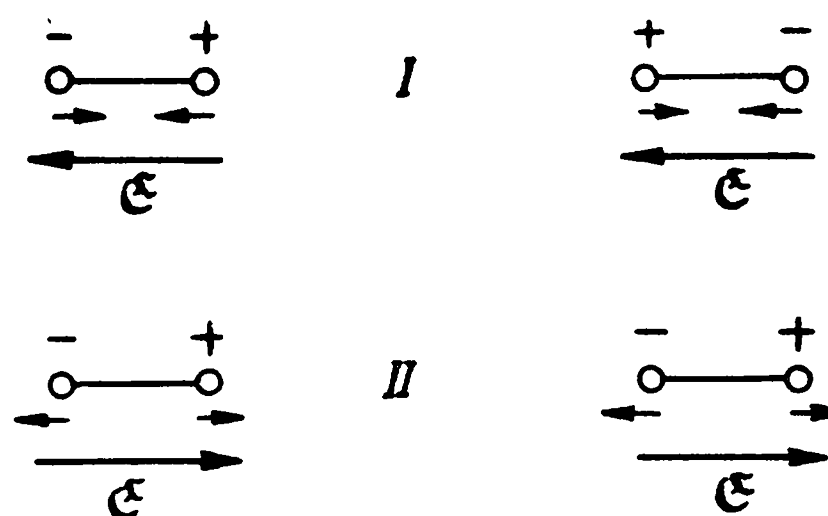


Рис. 1.

Ситуация немедленно изменится существенным образом, если рассмотреть не вполне жесткие молекулы. Тот факт, что коэффициент преломления любого газа отличен от единицы, означает не что иное, как то, что отдельные заряды в молекуле подвижны. С учетом этого обстоятельства становится ясно, что данная молекула приобретает дипольный момент в поле $\mathfrak{E}$ другой молекулы, пропорциональный этому полю $\mathfrak{E}$. Поэтому возникает энергия взаимодействия двух молекул, пропорциональная произведению напряженности поля на дипольный момент, т. е. квадрату $\mathfrak{E}$. Среднее от соответствующей силы не может обратиться в нуль. Ниже мы можем легко убедиться, что возникающая сила всегда соответствует притяжению. Отсюда можно заключить, что с этой силой связано происхождение универсального ван-дер-ваальсового притяжения.

Ситуацию можно проиллюстрировать следующим примером. Два диполя расположены друг против друга (рис. 1).

а) Положение I. Основной эффект приводит к отталкиванию. В результате действия поля $\mathfrak{E}$ на упруго связанные заряды последние смещаются таким образом, что их дипольные моменты уменьшаются. В итоге силы отталкивания убывают: иными словами, появляется сила притяжения как вторичный эффект.

б) Положение II. В этом случае основной эффект — притяжение. Поле смещает заряды так, что дипольные моменты увеличиваются. Благодаря этому основной эффект возрастает или, иначе говоря, снова в качестве вторичного эффекта добавляется сила притяжения.

При усреднении по всем возможным ориентациям основной эффект исчезает; наоборот, вторичный эффект всегда положителен и, следовательно, он один и остается в результате усреднения.

Можно, впрочем, еще добавить, что в наших терминах ван-дер-ваальсовы силы имеют такое же происхождение, как и силы, проявляющиеся в основных опытах электростатики. Там заряженное тело притягивает другие тела, независимо от того, проводники они или изоляторы, т. е. действующие силы перемещают подвижные частицы из мест с малой в места с большей плотностью силовых линий. Аналогично и молекулы подвержены действию сил, которые стремятся сблизить частицы и, таким образом, переместить их в область как можно более сильного электрического поля.

Если принять эту точку зрения, остается только вычислить потенциальную энергию газа. Для этого, очевидно, достаточно знать работу по перемещению молекулы из области внутри газа через его поверхность в достаточно удаленную точку. Это вычисление лучше всего проделать в два приема.

Получим сначала ответ на первый вопрос: как велика работа по перемещению поляризуемой молекулы с дипольным моментом

$$\mathfrak{m} = \alpha\mathfrak{E} \tag{9}$$

из точки, где поле равно нулю, в точку, где поле равно $\mathfrak{E}$?

Легко показать, что эта работа не зависит от пути перемещения и равна [1]

$$-\frac{\alpha}{2}\mathfrak{E}^2. \tag{10}$$

Следующий вопрос, на который нужно ответить, такой: чему равен средний квадрат электрического поля в точках внутри газа? Комбинируя оба ответа, легко получить искомую работу.

§ 3. Среднеквадратичное значение напряженности электрического поля

Рассмотрим молекулу, состоящую из электрических зарядов e_k, расположенных в точках с координатами ξ_k, η_k, ζ_k. Потенциал в точке, находящейся на расстоянии r от начала координат и имеющей координаты x, y, z, имеет следующее разложение по отрицательным степеням r:

$$\begin{aligned}\varphi = \frac{1}{r}\sum e_k + \frac{1}{r^2}\left(\frac{x}{r}\sum e_k\xi_k + \frac{y}{r}\sum e_k\eta_k + \frac{z}{r}\sum e_k\zeta_k\right) + \\ + \frac{1}{r^3}\left[\frac{1}{2}\left(3\frac{x^2}{r^2} - 1\right)\sum e_k\xi_k^2 + \frac{1}{2}\left(3\frac{y^2}{r^2} - 1\right)\sum e_k\eta_k^2 + \right. \\ + \frac{1}{2}\left(3\frac{z^2}{r^2} - 1\right)\sum e_k\zeta_k^2 + \frac{3xy}{r^2}\sum e_k\xi_k\eta_k + \\ \left. + \frac{3yz}{r^2}\sum e_k\eta_k\zeta_k + \frac{3zx}{r^2}\sum e_k\zeta_k\xi_k\right] + \cdots\end{aligned} \tag{11}$$

Поскольку заряд молекулы равен нулю, первый член разложения исчезает.

Может случиться, что центр тяжести положительных зарядов не совпадает с центром тяжести отрицательных. Тогда второй член имеет конечное значение; говорят, что молекула обладает электрическим дипольным моментом. Принадлежит молекула к этой категории или нет, решается,

---

[1] Соответствующий результат для магнитного поля получается, например, в связи с нахождением восприимчивости слабо намагничиваемых тел под влиянием силы, действующей на них со стороны неоднородного поля (Кюри).

например, исследованием диэлектрической постоянной δ и коэффициента преломления $\mathfrak{n}$. Молекула имеет дипольный момент, если максвелловский закон $\delta = \mathfrak{n}^2$ не выполняется. Другим свидетельством наличия дипольных моментов служит надежно установленная аномальная температурная зависимость δ, такая, что при постоянной плотности величина δ с ростом температуры убывает [1]. Еще одним указанием на существование дипольных моментов является друдевская аномальная дисперсия [2].

Если дипольные моменты достаточно велики, газы этого типа обнаруживают определенные ассоциативные явления [2] и соответственно сравнительно большие отклонения от простого уравнения Ван-дер-Ваальса. Поэтому мы исключим такие газы из настоящего рассмотрения; их поведение будет объяснено более детально в ближайшем будущем.

Потенциал, необходимый для наших целей, представляется третьим членом в (11). Тогда молекулы ведут себя как электрические квадруполи. Как известно, направление осей координат по отношению к молекуле можно выбрать таким образом, чтобы

$$\sum e_k \xi_k \eta_k = \sum e_k \eta_k \zeta_k = \sum e_k \zeta_k \xi_k = 0,$$

так что молекулу как таковую можно охарактеризовать тремя электрическими моментами инерции:

$$\Theta_1 = \sum e_k \xi_k^2, \quad \Theta_2 = \sum e_k \eta_k^2, \quad \Theta_3 = \sum e_k \zeta_k^2. \qquad (12)$$

Если $\Theta_1 = \Theta_2 = \Theta_3$, третий член также обращается в нуль и нужно учесть следующий член разложения. Вероятно, это условие не выполняется для большинства газов, и мы поэтому произведем свои вычисления с выражением для квадрупольного момента.

Используя выражение для потенциала, найдем напряженность электрического поля в точке, находящейся на расстоянии r, с помощью соотношения

$$\mathfrak{E} = -\operatorname{grad} \varphi,$$

возведем ее в квадрат и усредним по всем возможным ориентациям молекулы. В результате этого элементарного расчета мы получим для среднего квадрата величину, зависящую только от комбинации трех основных моментов инерции. Эту комбинацию мы обозначим τ^2; она равна

$$\tau^2 = \Theta_1^2 + \Theta_2^2 + \Theta_3^2 - (\Theta_1\Theta_2 + \Theta_2\Theta_3 + \Theta_3\Theta_1). \qquad (13)$$

С помощью этого сокращения само среднее значение можно записать в виде

$$3\tau^2/r^8. \qquad (14)$$

---

[2] Все вещества с точки зрения уравнения состояния можно разделить на нормальные и аномальные (см. книгу Кюнена [3, с. 139]). Я придерживаюсь мнения, что это разделение означает не что иное, как деление молекул на такие, у которых нет дипольного момента, и такие, у которых он имеется. Однако различие между этими двумя группами не всегда четко определено. Для молекул со сравнительно малыми дипольными моментами (CO, CO_2) принадлежность к первой или ко второй группе должна зависеть от рассматриваемого температурного интервала.

Если в одном кубическом сантиметре имеется n молекул, средний квадрат напряженности электрического поля в некоторой точке газа есть

$$\overline{\mathfrak{E}^2} = \int\limits_d^\infty n 4\pi r^2\, dr\, \frac{3\tau^2}{r^8} = \frac{12\pi}{5}\,\frac{n\tau^2}{d^5}. \qquad (15)$$

Интегрирование здесь производится от нижнего предела, равного d, до бесконечности. Величина d есть диаметр молекулы, она равна кратчайшему расстоянию между центрами двух молекул.[3]

§ 4. Вычисление ван-дер-ваальсовой постоянной сцепления

Комбинируя соотношения (10) и (15), мы получаем следующее выражение для потенциальной энергии молекулы внутри газа:

$$-\frac{a}{2}\,\overline{\mathfrak{E}^2} = -\frac{6\pi}{5}\,\frac{n\alpha\tau^2}{d^5}. \qquad (16)$$

При этом предполагается, что электрическое поле создано только первоначально присутствовавшими молекулами, а внесенная молекула считается поляризуемой, но не создающей поля. Фактически, однако, она окружена собственным электрическим полем и, следовательно, поляризует все первоначально присутствовавшие молекулы. Соответственно, мы видим, что работа по введению молекулы в газ, о которой идет речь, будет в 2 раза больше величины (16).

Если в объеме V имеется Z молекул, так что $n = Z/V$, и туда добавить dZ молекул, то при этом совершается дополнительная работа

$$-\frac{12\pi}{5}\,\frac{\alpha\tau^2}{d^5}\,\frac{Z\,dZ}{V}.$$

Отсюда полная потенциальная энергия газа, содержащего N молекул в объеме V, есть

$$-\frac{6\pi}{5}\,\frac{\alpha\tau^2}{d^5}\,\frac{N^2}{V}.$$

С другой стороны, мы нашли в § 1 для этой энергии значение $-A/V$, так что окончательно

$$A = \frac{6\pi}{5}\,\frac{\alpha\tau^2}{d^5}\,N^2. \qquad (17)$$

---

[3] Для определения $\overline{\mathfrak{E}^2}$ нельзя пользоваться формулой для вероятности, полученной Хольтсмарком [4]. Диаметр молекулы там считался равным нулю, и для этого случая формулы Хольтсмарка дают бесконечное значение $\overline{\mathfrak{E}^2}$. В связи с этим мы хотим отметить, что было бы желательно в проблеме, рассмотренной Хольтсмарком, учесть конечный диаметр молекулы — помимо всего прочего и потому, что это должно повлиять на зависимость эффекта уширения от давления.

Полная энергия оказывается, как и следовало ожидать, обратно пропорциональной объему. Если вместо постоянной A, относящейся к произвольному объему, ввести постоянную a, относящуюся к молярному объему, мы получим

$$a = \frac{6\pi}{5} N^2 \frac{\alpha\tau}{d^5}, \tag{18}$$

где N (N = 6.06·10[23]) обозначает число Лошмидта. Постоянную α легко связать с наблюдаемыми величинами. Обычно определяют молекулярную рефракцию P вещества с молекулярным весом M и плотностью ρ через его коэффициент преломления $\mathfrak{n}$ с помощью соотношения

$$\frac{\mathfrak{n}^2 - 1}{\mathfrak{n}^2 + 2} \frac{M}{\rho} = P. \tag{19}$$

Согласно теории дисперсии, предельное значение этой величины для нулевой частоты есть не что иное, как искомая величина α, умноженная на $\frac{4\pi}{3}$ N, так что мы получаем: [4]

$$P_0 = \frac{4\pi}{3} N\alpha. \tag{20}$$

Следовательно, формулу для a можно записать и в таком альтернативном виде:

$$a = \frac{9}{10} P_0 \frac{N\tau^2}{d^5}. \tag{21}$$

Комбинацию τ главных электрических моментов инерции, которую мы будем называть средним электрическим моментом инерции, можно найти по уширению спектральных линий при добавлении других газов [5], если бы в этой области имелось достаточное количество экспериментальных данных. К сожалению, дело обстоит не так. Поэтому можно только сказать, что величина τ должна быть порядка $5 \cdot 10^{-26}$ (заряд электрона, умноженный на квадрат диаметра молекулы).

Величина d определяется по ван-дер-ваальсовой постоянной b, поскольку, как известно,

$$b = 4N \frac{4\pi}{3} \left(\frac{d}{2}\right)^3 = \frac{2\pi}{3} N d^3.$$

С другой стороны, b определяется также по критическому молекулярному объему $\mathfrak{v}_k = 3b$ или, если таковой, как в большинстве случаев, не определялся на опыте, по критическому давлению и критической температуре с помощью формулы

$$RT_k/p_k = 8b. \tag{22}$$

[4] Использование нулевого предельного значения для частоты, очевидно, оправдано. Собственные электронные частоты, существенные для дисперсии, следует считать порядка 10^{15} с$^{-1}$. Эту частоту надо сравнить с частотой прохождения молекулой расстояния, равного одному молекулярному диаметру, при средней температуре. Последняя порядка 10^{12} с$^{-1}$.

Таблица 1

Газ	T_k, К	p_k, ат	$a\cdot 10^{-12}$, дин·см^4	b, см^3	$d\cdot 10^8$, см	P_0, см$^{-3}$	$\tau\cdot 10^{26}$, г$^{1/2}$·см$^{7/2}$/с
He	5	2.75	0.026	18.6	2.44	0.52	2.84
Ar	151	48.0	1.37	32.2	2.93	4.17	11.2
Kr	210	54.3	2.34	39.6	3.14	6.25	14.5
Xe	288	57.2	4.17	51.6	3.42	10.2	18.9
H_2*	32	19.4	0.15	16.6	2.36	2.03	3.20
N_2	128	33.6	1.40	39.0	3.12	4.35	13.3
O_2	154	50.8	1.34	31.0	2.90	3.98	11.2
Cl_2	419	93.5	5.39	45.8	3.30	11.6	18.3
CH_4	191	54.9	1.91	35.6	3.04	6.36	11.9
C_2H_6	305	48.9	5.47	63.9	3.68	11.3	25.0
C_5H_{12}	470	33.0	9.2	145	4.85	25.7	60.7
C_2H_4	283	51.1	4.50	56.7	3.54	9.42	22.1

* Из известного значения для водорода мы получаем $\tau = 2.07\cdot 10^{-26}$.

Табл. 1 представлена здесь, чтобы показать, в какой мере формула, полученная для постоянной Ван-дер-Ваальса, соответствует истинной физической картине.

В первом столбце дана химическая формула газа, во втором и третьем — наблюдаемые значения критических температуры и давления (последнего — в атмосферах). В четвертом столбце приводится постоянная a, а в пятом — вторая постоянная b, вычисленные с помощью этих данных. Из последней получается диаметр d, фигурирующий в шестом столбце. Наконец, в седьмом столбце приводятся значения молекулярной рефракции, полученные путем измерения коэффициента преломления.

Значения a, P_0 и d подставляются в (21), и вычисляется средний электрический момент инерции τ.

Чтобы наша теория заслуживала доверия, должны получаться значения τ порядка $5\cdot 10^{-26}$. Последний столбец в таблице показывает, что так дело и обстоит. Далее должны a priori ожидать увеличения значений τ с возрастанием сложности молекулы. Это поведение демонстрируется последними веществами в таблице.

§ 5. Поверхностное натяжение

Если считать, что мы обнаружили истинный закон, которому следуют силы, действующие между молекулами,[5] мы можем точно определить, что считать радиусом сферы действия молекулы. Эта величина особенно важна

[5] Фактически в настоящей статье нам требуется только средний квадрат напряженности электрического поля в газе — величина, которую можно считать полученной из закона для силы. Из наших предположений немедленно следует, что для нормальных газов, рассмотренных здесь, притяжение обратно пропорционально девятой степени расстояния

для расчета поверхностного натяжения, и мы можем, следовательно, надеяться вычислить наблюдаемое значение поверхностного натяжения непосредственно по ван-дер-ваальсовой постоянной сцепления. Точная теория поверхностного натяжения должна была бы учитывать тепловое движение. Здесь мы ограничимся теорией, которая не принимает в расчет зависимости от температуры и может дать значения поверхностного натяжения, экстраполированные к $T = 0$.[6]

Мы отсчитываем координату z от поверхности жидкости в перпендикулярном направлении; ее значение на поверхности равно нулю, ее значения

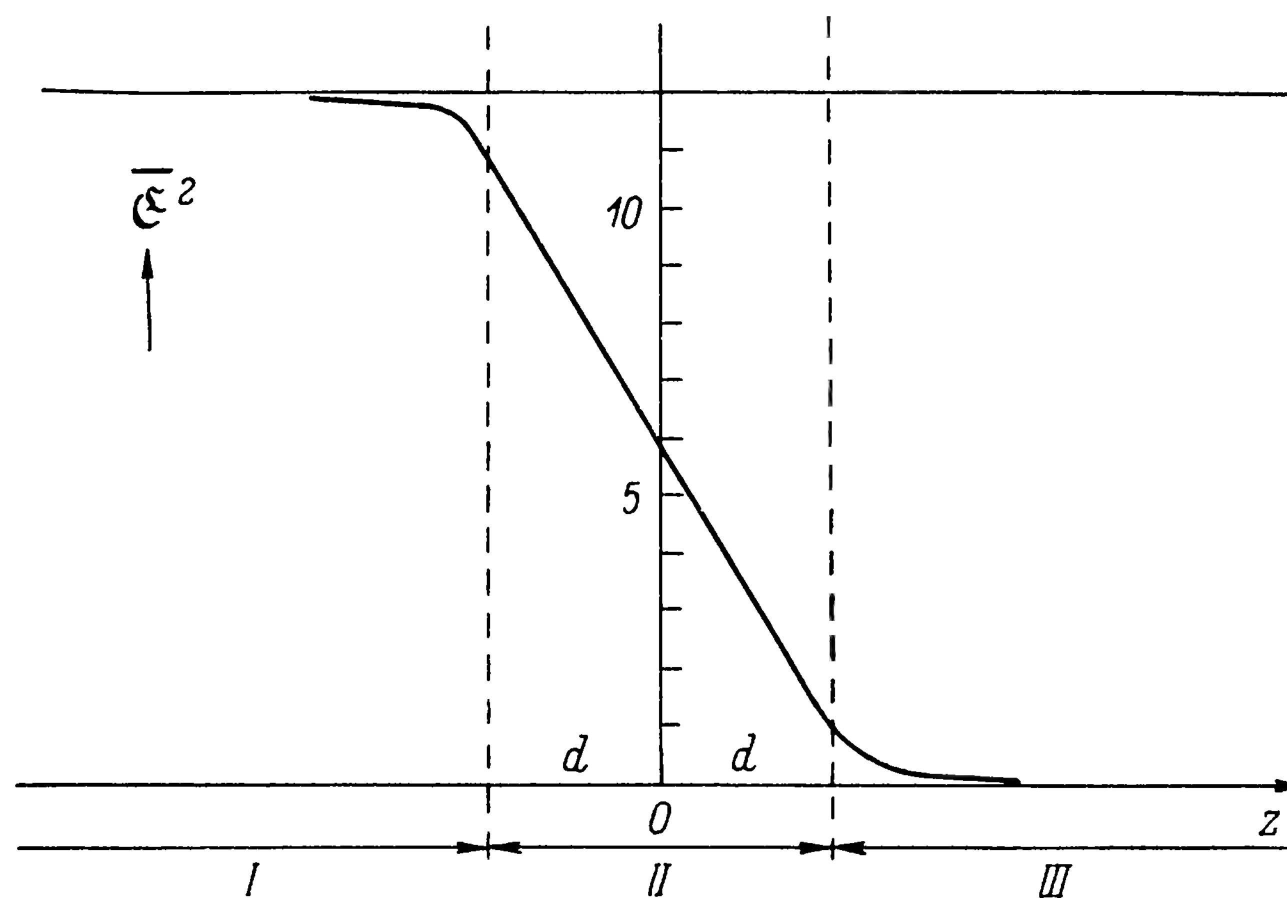


Рис. 2.

вне жидкости положительны, а внутри жидкости — отрицательны. Рассмотрим точку вблизи поверхности. В положительной области число молекул равно нулю и среднеквадратичное значение напряженности поля будет непрерывно убывать вдоль пути, идущего изнутри жидкости, пересекая граничный слой, в область, где нет вещества. Зависимость $\overline{\mathfrak{E}^2}$ от координаты z можно определить элементарным расчетом. Результат дается следующими формулами и представлен на рис. 2:

$$\overline{\mathfrak{E}^2} = \frac{12\pi}{5} \frac{n\tau^2}{d^5} + \frac{\pi}{5} \frac{n\tau^2}{z^5}, \tag{I}$$

$$\overline{\mathfrak{E}^2} = \frac{\pi}{5} \frac{n\tau^2}{d^5} \left(6 - \frac{5z}{d}\right), \tag{II}$$

между двумя молекулами. Для аномальных дипольных газов оно было бы обратно пропорционально седьмой степени. Видно, что теория согласуется с известным выводом, что ван-дер-ваальсово притяжение быстро убывает с увеличением расстояния.

[6] В работах Маделунга [6] и Борна и Куранта [7] дана теория температурной зависимости поверхностного натяжения, хотя и не объясняются его абсолютные значения. Последним уделяется в данной работе основное внимание.

$$\overline{\mathfrak{E}^2} = \frac{\pi}{5} \frac{n\tau^2}{z^5}. \qquad \text{(III)}$$

Внутри жидкости на достаточном расстоянии под поверхностью справедливо первоначальное выражение для $\overline{\mathfrak{E}^2}$, согласно формуле (I). По мере приближения к поверхности из него нужно вычесть слагаемое, обратно пропорциональное пятой степени расстояния до поверхности. Это правило справедливо вплоть до расстояния d под поверхностью. Отсюда, как видно из формулы (II), средний квадрат напряженности поля убывает линейно с z вплоть до точки, расположенной на расстоянии d над поверхностью. Здесь начинает работать формула (III), согласно которой $\overline{\mathfrak{E}^2}$ убывает с ростом координаты обратно пропорционально пятой степени расстояния до поверхности.

Рассмотрим жидкость, имеющую объем V и поверхность F. При рассмотрении изменения $\overline{\mathfrak{E}^2}$ вблизи поверхности было бы неправильно считать полную потенциальную энергию просто пропорциональной объему. Нужно добавить и величину, пропорциональную площади поверхности. Если опять-таки n обозначает число молекул в кубическом сантиметре, то для полной потенциальной энергии с помощью формул (I), (II) и (III) мы получим

$$-\frac{6\pi}{5}\alpha\frac{n^2\tau^2}{d^5}V + \frac{3\pi}{8}\alpha\frac{n^2\tau^2}{d^4}F. \qquad (23)$$

Поверхностное натяжение можно определить как энергию, отнесенную к единице площади поверхности; отсюда

$$\sigma = \frac{3\pi}{8}\alpha\frac{n^2\tau^2}{d^4}. \qquad (24)$$

Более понятное соотношение получится, если это выражение для поверхностного натяжения сравнить с выражением (18) для ван-дер-ваальсовой постоянной a; таким путем получается соотношение

$$\frac{\sigma}{a} = \frac{5}{16}d\left(\frac{\rho}{M}\right)^2. \qquad (25)$$

Насколько правильное значение σ дает эта формула, видно из табл. 2. В первых трех столбцах этой таблицы приведены химические формулы, критические температуры и критические давления соответствующих веществ. В четвертом, пятом и шестом столбцах даны значения a, b и d, полученные из данных по критическим величинам с помощью формул Ван-дер-Ваальса. Седьмой столбец содержит обратные значения молярного объема ρ/M. В предпоследнем столбце приведены значения поверхностного натяжения, вычисленные по этим данным с помощью формулы (25). Для сравнения с экспериментом необходимо экстраполировать наблюдаемое значение поверхностного натяжения к $T = 0$. Это сделано с помощью закона Этвеша. Так были получены величины в последнем столбце. Можно видеть, что теоретическая формула дает правильно порядок величины.

Таблица 2

Вещество	T_k, К	p_k, ат	$a \cdot 10^{-12}$, дин·см^4	b, см^3	$d \cdot 10^8$, см	$(\rho/M) \cdot 10^2$, см$^{-3}$	$\sigma_{выч}$, дин/см	$\sigma_{набл}$, дин/см
$C_4H_{10}O$	467	35.6	17.5	134	4.72	0.96	24	46
C_6H_6	561	47.9	18.9	120	4.56	1.12	34	59
C_6H_{14}	508	29.8	24.9	175	5.15	0.77	24	42
CS_2	548	11.3	11.3	73.5	3.86	1.66	38	72

В связи с этим следует помнить, что в отношении численного согласия уравнение Ван-дер-Ваальса никогда не было вполне удовлетворительным.[7]

Смысл формулы для поверхностного натяжения можно также проиллюстрировать следующими соображениями. Согласно закону Этвеша, мы имеем

$$\left(\frac{M}{\rho}\right)^{2/3} \sigma = 2.1\,(T_k - T), \tag{26}$$

или в пределе $T = 0$

$$\left(\frac{M}{\rho}\right)^{2/3} \sigma = 2.1 T_k. \tag{26'}$$

С другой стороны, наши соображения приводят к выражению (25), с помощью которого мы находим

$$\left(\frac{M}{\rho}\right)^{2/3} \sigma = \frac{5}{16} \left(\frac{\rho}{M}\right)^{4/3} ad.$$

В то же время, согласно уравнению Ван-дер-Ваальса, объем, занятый веществом в пределе $T = 0$, равен b, а $b = (2\pi/3) N d^3$. Соответственно в качестве d мы можем подставить

$$d = \left(\frac{3}{2\pi} \frac{b}{N}\right)^{1/3}.$$

Тогда выражение для молярной поверхностной энергии принимает вид

$$\left(\frac{M}{\rho}\right)^{2/3} \sigma = \left(\frac{\rho}{M}\right)^{4/3} \frac{5}{16} da = \frac{5}{16} \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{1/3} \frac{1}{N^{1/3}} \frac{a}{b}.$$

---

[7] Напоминаем, что, например, согласно уравнению Ван-дер-Ваальса,

$$RT_k/p_k \mathfrak{v}_k = 8/3 = 2.67,$$

в то время как среднее экспериментальное значение для нормальных веществ

$$RT_k/p_k \mathfrak{v}_k = 3.7.$$

Мы также знаем, что

$$\frac{a}{b} = \frac{27}{8} RT_k = \frac{27}{8} \mathrm{N}kT_k.$$

Здесь мы вместо универсальной газовой постоянной R ввели постоянную Больцмана $k = 1.37 \cdot 10^{-16}$ эрг. Воспользовавшись этим соотношением для критической температуры, мы получаем

$$\left(\frac{M}{\rho}\right)^{2/3} \sigma = \frac{135}{128}\left(\frac{3}{2\pi}\right)^{1/3} \mathrm{N}^{2/3} kT_k. \tag{27}$$

Таким образом, теория фактически предсказывает прямую пропорциональность между молярной поверхностной энергией и критической температурой. В выражении для постоянной Этвеша мы находим множитель $\mathrm{N}^{2/3}k$, который, очевидно, следовало ожидать и который нашел еще и Маделунг, так же как и Борн и Курант в их теории температурного коэффициента в законе Этвеша. Подставляя численные значения, находим, что постоянная в этом законе равна 0.82, если принять $k = 1.37 \cdot 10^{-16}$ и $\mathrm{N} = 6.06 \cdot 10^{23}$. Пропорциональность критической температуре мы обнаружили, в то время как численный множитель; как и можно было ожидать, существенно отличается от экспериментального значения.

Чтобы вычислить поверхностное натяжение и определить постоянную Этвеша, можно избрать иной путь, который не требует столь далеко идущей экстраполяции, как сделанная выше, в частности при расчете ван-дер-ваальсова притяжения и молекулярного объема. Очевидно, можно найти более надежное значение a для жидкого состояния, если воспользоваться вместо критических величин только результатами наблюдений, относящихся к самому жидкому состоянию. Чтобы испарить массу M жидкости, нужно затратить работу, мерой которой служит молярная теплота испарения Λ. Согласно предыдущим расчетам, потенциальная энергия, связанная с разведением молекул массы M на расстояние, на котором молекулярные силы пренебрежимо малы, равна

$$\frac{6\pi}{5} \frac{N^2 \alpha \tau^2}{d^5} \frac{\rho}{M}.$$

В пренебрежении малыми поправками (на внешнюю работу и разность энергий теплового движения в газах и жидкостях) мы имеем

$$\Lambda = \frac{6\pi}{5} \frac{N^2 \alpha \tau^2}{d^5} \frac{\rho}{M}. \tag{28}$$

С другой стороны,

$$a = \frac{6\pi}{5} \frac{\mathrm{N}^2 \alpha \tau^2}{d^5},$$

так что

$$a = \Lambda \frac{M}{\rho}. \tag{29}$$

Таблица 3

Вещество	$\Lambda_{набл}$, кал	$a \cdot 10^{-12}$, дин·см^4	$\sigma_{выч}$, дин·см$^{-1}$	$\sigma_{набл}$, дин·см$^{-1}$
$C_4H_{10}O$	6900	30	41	46
C_6H_6	7800	29	52	59
C_6H_{14}	7700	42	40	49
CS_2	6800	17	57	72

В табл. 3 для тех же самых веществ, о которых шла речь выше, в первом столбце приводится химическая формула, во втором — наблюдаемое значение скрытой теплоты испарения, в третьем — ван-дер-ваальсова постоянная притяжения, вычисленная по формуле (29), а в четвертом — значение поверхностного натяжения, которое определяется по соотношению (25). Последний столбец для сравнения содержит экспериментальные данные. Согласие с ними теперь получается хорошим.

Продолжая эту цепь рассуждений, можно также попытаться вычислить более удовлетворительное значение постоянной Этвеша. Известно, что настоящее значение предельной плотности заметно больше значения, вычисленного из закона Ван-дер-Ваальса; среднее значение отношения этих двух величин оказывается равным[8] 1.82. Если воспользоваться настоящим значением плотности, мы получаем в выражении для постоянной Этвеша дополнительный множитель $(1.82)^{4/3}$. Последняя тогда принимает значение 1.8 вместо ранее вычисленного 0.82. Оно значительно ближе к экспериментальному значению 2.1.

§ 6. Заключительные замечания

Рассматривая положение дел так, как оно представляется теперь, мы должны, как мне кажется, считать вероятным наше объяснение ван-дер-ваальсовых сил сцепления и тем самым принять их электрическое происхождение. При таких обстоятельствах должна иметь место связь между оптическими константами, с одной стороны, и ван-дер-ваальсовыми постоянными — с другой, и мы наоборот, должны быть в состоянии определить главные электрические моменты инерции с помощью обширного экспериментального материала по уравнению состояния. Я не верю, что значения этой величины, приведенные в табл. 1, дают что-то большее, чем указание на порядок величины. Причина здесь, как я считаю, коренится не столько в основах теории, сколько в ее конкретной формулировке, которая с количественной точки зрения обладает такими же недостатками, как и уравнение Ван-дер-Ваальса с постоянными a и b. Однако нет нужды

[8] Эта цифра получена путем комбинации результатов, касающихся соотношения между экспериментальными значениями критической плотности и предельной плотности и соответствующими теоретическими значениями, в работе Кюнена [3, с. 60, 83].

останавливаться на этом месте нашего труда, который может считаться достаточным только в качестве первоначальной ориентировки. Как мне представляется, правильный способ действий должен был бы заключаться в том, чтобы написать уравнение состояния в форме, которую в конечном счете предпочел Камерлинг-Оннес:

$$p\mathfrak{v} = \mathfrak{A} + \frac{1}{\mathfrak{v}}\mathfrak{B} + \frac{1}{\mathfrak{v}^2}\mathfrak{C} + \cdots$$

с вириальными коэффициентами $\mathfrak{A}$, $\mathfrak{B}$, $\mathfrak{C}$ и т. д. На самом деле существует основанный на законе Максвелла—Больцмана строгий метод расчета этих коэффициентов как функций температуры, свободный от возражений. Кеезом уже пользовался им в нескольких статьях. Остается только к силам межмолекулярного взаимодействия, введенным Кеезомом, добавить силы, рассмотренные здесь. Такая работа сейчас делается применительно к аномальным дипольным газам. Я надеюсь, что среди прочих вещей она приведет к другому методу определения молекулярных электрических моментов и, таким образом, установит количественную связь между наблюдениями, касающимися уравнения состояния, и наблюдениями температурной зависимости диэлектрической постоянной.[9]

Будет нужно также изучить более внимательно поверхностные явления и, в частности, их зависимость от температуры. Должно оказаться возможным объяснить в терминах молекулярной теории странное влияние малых добавок посторонних веществ на поверхностное натяжение. Таким образом, мы приходим к проблеме смесей, где и без подчеркивания роли поверхностных явлений может оказаться полезной формула ван-дер-ваальсовой постоянной сцепления для смесей, которая дается теорией.

Как я полагаю, главное, что может дать точная теория, — это количественно правильные значения электрических моментов и электрических моментов инерции, которые в свою очередь могут послужить основой для проверки и создания детальных моделей молекул.

Гёттинген, Физический институт,
29 января 1920 г.

Добавление при корректуре

Мои попытки обнаружить второй, независимый способ определения среднего электрического момента инерции τ привели меня между тем к рассмотрению температурной зависимости вязкости. Единственная формула, удовлетворительно представляющая эту зависимость для высоких температур, — это формула, предложенная Сазерлендом:

$$\eta = \frac{C\sqrt{T}}{1+\Theta/T},$$

[9] Тем временем Фалькенхаген произвел расчеты такого рода; они подтвердили мои ожидания.

где η — коэффициент вязкости, а C и Θ обозначают две постоянные, характеризующие газ. C обратно пропорциональна квадрату диаметра молекулы и по существу измеряет длину свободного пробега, которая соответствовала бы случаю отсутствия сил межмолекулярного взаимодействия; Θ — это характеристическая температура газа, равная потенциальной энергии двух молекул, в момент их соприкосновения, деленная на постоянную Больцмана k.

Формулой Сазерленда нельзя было бы пользоваться должным образом для наших целей, если численные коэффициенты не были бы известны с полной математической определенностью. Тем временем расчет, который требуется для такого определения, был выполнен в диссертации Энскога под руководством Озеена. Следующие результаты имеют значение для нашей задачи.

Если сила притяжения K между двумя молекулами пропорциональна ν-й степени обратного расстояния, так что

$$K = c/r^{\nu},$$

для внутреннего трения получается формула Сазерленда с

$$\Theta = \frac{217}{205}\,\frac{2\Delta}{3}\,\frac{Nc}{(\nu-1)\,d^{\nu-1}R}$$

и

$$C = 1.015\,\frac{5}{16\sqrt{\pi}}\,\frac{\sqrt{MR}}{Nd^2}.$$

Здесь 2Δ — численный множитель, зависящий от показателя в законе изменения силы с расстоянием, для которого Энског приводит таблицу.[10]

Согласно нашему предположению, потенциальная энергия взаимодействия двух молекул на расстоянии r друг от друга равна

$$-\alpha\,\overline{\mathfrak{E}^2} = -\frac{3\alpha\tau^2}{r^8},$$

где в качестве $\overline{\mathfrak{E}^2}$ подставляется среднее значение на расстоянии r, определяемое выражением (14). Отсюда сила K дается выражением

$$K = 24\alpha\tau^2/r^9.$$

Далее Энског дает значение $2\Delta = 7/15$ для $r = 9$. Вводя вместо α попросту молярное преломление $P_0 = \frac{4\pi}{3}\,\mathrm{N}\alpha$, мы получаем

$$\Theta = \frac{217}{205}\,\frac{7}{20\pi}\,\frac{P_0\tau^2}{Rd^8},$$

$$C = 1.05\,\frac{5}{16\sqrt{\pi}}\,\frac{\sqrt{MR}}{Nd^2}.$$

[10] Энског обозначает численный множитель посредством 2δ; мы пишем вместо этого 2Δ, так как букву δ мы уже использовали для диэлектрической постоянной.

Таким образом, молекулярный диаметр d получается из экспериментальных значений C; тогда температура Сазерленда Θ должна дать средний электрический момент инерции τ. В табл. 4 в первом столбце приводится химическая формула газа, во втором — значения Θ, а в третьем — C, полученные из эксперимента. Четвертый столбец содержит диаметр d, вычисленный по C, а пятый — момент инерции τ, вычисленный по Θ и C. В таблице добавлены шестой и седьмой столбцы, содержащие значения d и τ, определенные ранее из критических данных (d' и τ').

Таблица 4

Вещество	Θ, K	$C \cdot 10^5$, $г \cdot см^{-1} \cdot с^{-1}$	$d \cdot 10^8$, см	$\tau \cdot 10^{26}$, $г^{1/2} \cdot см^{3/2} \cdot с^{-1}$	$d' \cdot 10^8$, см	$\tau' \cdot 10^{26}$, $г^{1/2} \cdot см^{3/2} \cdot с^{-1}$
He	75	1.46	1.92	4.33	2.44	2.54
Ar	162	2.04	2.88	11.4	2.93	11.2
Kr	188	2.38	3.20	15.5	3.14	14.5
Xe	252	2.46	3.53	20.6	3.42	18.9
H_2	82	0.666	2.40	5.60	2.36	3.20
N_2	113	1.43	3.15	13.4	3.12	13.3
O_2	137	1.76	2.94	11.7	2.90	11.2
C_2H_4	226	1.04	3.70	24.4	3.54	22.1

Согласие между значениями d и τ, найденными этими двумя способами, оказывается (за исключением He и H_2) гораздо лучше, чем я мог надеяться. Очевидно, таким образом, наш закон для сил и его интерпретация полностью отвечают действительности.[11]

Гёттинген,
17 марта 1920 г.

Литература

1. *Debye P.*, Phys. Ztschr., 1912, **13**, 97; *Iona M.*, ibid., 1919, **20**, 14.
2. *Debye P.*, Verh. Dtsch. phys. Ges., 1913, **15**, 777.
3. *Kuenen J. P.* Zustandgleihung und Kontinuitätstheorie. Braunschweig, 1907.
4. *Holtzmark J.*, Phys. Ztschr., 1919, **20**, 162.
5. *Debye P.*, Phys. Ztschr., 1919, **20**, 160; *Holtzmark J.*, ibid., 162; *Holtzmark J.*, Ann. Physik, 1919, **57**, 577.
6. *Madelung E.*, Phys. Ztschr., 1913, **14**, 729.
7. *Born M.*, *Courant R.*, Phys. Ztschr., 1913, **14**, 731.

[11] Наша формула для Θ приводит также к заключению, что температура Сазерленда Θ пропорциональна критической температуре T_k. Для коэффициента пропорциональности получилось значение $\Theta/T_k = \frac{217}{305} \cdot \frac{7}{8} = 0.925$, в то время как из данных опыта для вышеупомянутых газов (кроме H_2 и He) мы получаем среднее значение $\Theta/T_k = 0.904$.

Статья 4

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИЛЫ И ИХ ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ

1. Около года тому назад я показал [1], что между молекулами всех веществ должно существовать взаимное притяжение как следствие поляризации одной молекулы в электрическом поле всех прочих. В то время как «поляризуемость» молекулы можно рассматривать как величину, известную экспериментально, коль скоро коэффициент преломления (а иногда и дисперсия) измерен на опыте, возникновение поля должно быть обусловлено (средним) расположением зарядов в молекуле.

В зависимости от того, разнесены ли центры тяжести положительных и отрицательных зарядов или совпадают, поле на достаточно больших расстояниях от молекулы определяется дипольным моментом, связанным с молекулой или же тремя главными моментами инерции, характеризующими квадруполь. (В первом случае электрические свойства молекулы геометрически характеризуются вектором, а во втором — поверхностью второго порядка). На этом основывается разделение молекул на две основные большие группы, причем те, что принадлежат к первой группе, обычно способны генерировать в окружающем пространстве гораздо более сильные электрические поля, чем принадлежащие ко второй. Мне кажется, что это разделение хорошо соответствует явственному различию в их поведении, наблюдаемому на опыте (ассоциация, способность к диссоциации для электролитов, диэлектрическое поведение [2], аномальная дисперсия на длинных волнах и т. д. [3]). В то время как различить эти две основные группы и определить количественно дипольные моменты сравнительно легко (например, путем измерения температурной зависимости диэлектрической постоянной — метод, аналогичный определению соответствующих магнитных моментов на основе закона Кюри—Ланжевена), доказательство существования и абсолютное определение электрических моментов инерции представляет большие трудности.

А именно: в то время как однородное электрическое поле создает момент сил, действующих на дипольную молекулу, квадрупольная молекула при тех же условиях находится в безразличном равновесии. Поэтому в обычных электрических измерениях с однородными полями квадрупольные моменты наблюдать нельзя. Интересно, однако, установить существование квадруполей чисто электрическим методом. Мне представляется возможным сделать это следующим образом.

2. Безразличие равновесия квадрупольной молекулы по отношению к внешнему электрическому полю уже не имеет места, если последнее неоднородно. Соответственно в неоднородном поле квадрупольные молекулы должны обнаруживать тенденцию ориентироваться, аналогичную той, которую проявляют дипольные молекулы в однородном поле. Эту упорядоченную ориентацию, устанавливающуюся в неоднородном поле и обычно сильно возмущаемую тепловым движением, естественно исследовать опти-

ческими методами. Она должна проявить себя в том, что вещество будет обладать двойным лучепреломлением. Однако двойное лучепреломление имеется у квадрупольных молекул уже в однородном поле; оно обычно называется эффектом Керра. Согласно теории Ланжевена [4], которая, очевидно, в своей основе правильна, этот эффект основан на том факте, что молекулы имеют различные и притом значительные поляризуемости в разных направлениях и, следовательно, подобно кристаллу обнаруживают стремление к упорядоченной ориентации в однородном поле. Чтобы эффект Керра не маскировал этот ожидаемый новый эффект, наблюдения можно было бы производить в такой точке, где сама напряженность поля равна нулю, в то время как его пространственное изменение имеет как можно бóльшую величину. В центре расположения, схематически изображенного на рис. 1, эти требования выполнены; показана также ориентация простой квадрупольной молекулы, состоящей из двух отрицательных зарядов, показанных косыми крестиками, и одного положительного заряда (кружок). Более детальный расчет показал, что практический эффект мог бы быть хорошо наблюдаем. Если в этом направлении будут поставлены эксперименты, я бы мог сообщить о них через некоторое время.

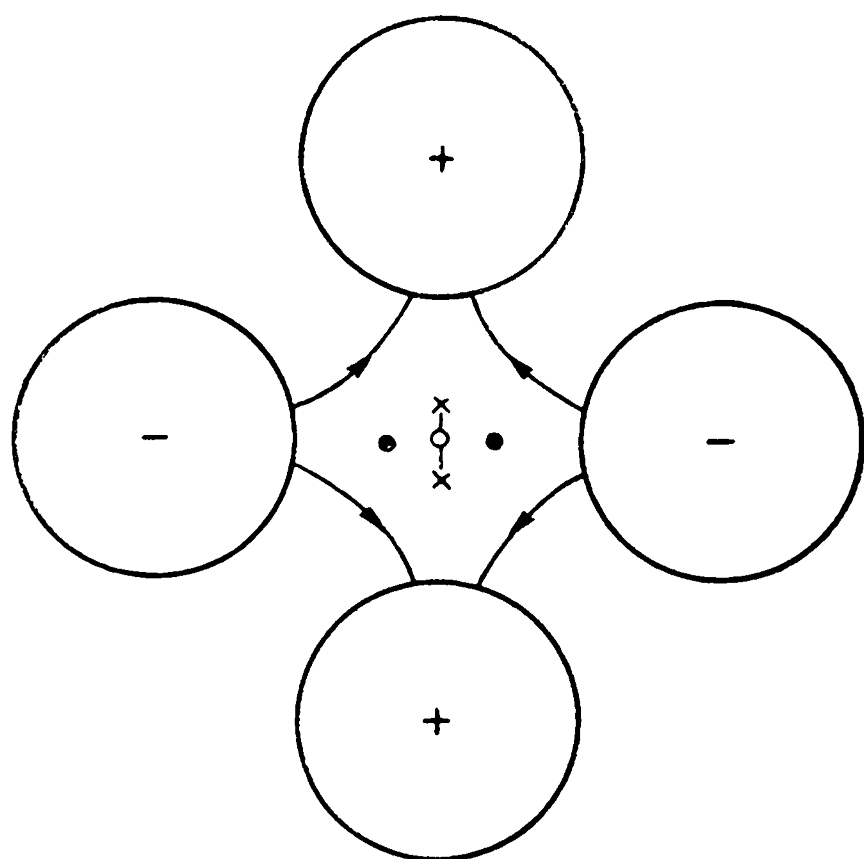


Рис. 1.

3. В принципе, однако, любое явление, обусловленное электрическим полем внутри материала, генерируемым молекулами или атомами, может использоваться как метод определения молекулярных сил. В цитированной выше публикации [1] такой метод основывался на величине ван-дер-ваальсовой силы притяжения, определявшейся из исследований уравнения состояния.

Вывод точного уравнения состояния из ясно сформулированных предположений относительно сил, действующих между молекулами, — как известно, чрезвычайно трудная задача, до сих пор не получившая решения. Мы должны довольствоваться приближениями, такими как уравнение Ван-дер-Ваальса. У меня уже был случай сослаться на это обстоятельство и подчеркнуть, что значения средних электрических моментов инерции τ, вычисленные по ван-дер-ваальсовой постоянной притяжения a, могут быть правильными только по порядку величины. Я счел также полезным указать на сравнительно лучший метод, обоснованный Камерлинг-Оннесом и развитый в нескольких статьях Кеезомом, с помощью которого уравнение состояния получается в виде систематического разложения в ряд. Если уравнение состояния записать в виде

$$p\mathfrak{v} = \mathfrak{A} + \frac{1}{\mathfrak{v}}\mathfrak{B} + \frac{1}{\mathfrak{v}^2}\mathfrak{C} + \cdots \qquad (1)$$

нам нужно вычислить «вириальные коэффициенты» $\mathfrak{A}$, $\mathfrak{B}$, $\mathfrak{C}$, ... как функции температуры (обычно в виде рядов по убывающим степеням T). Написанное в такой форме, уравнение Ван-дер-Ваальса

$$\left(p+\frac{1}{\mathfrak{v}^2}a\right)(\mathfrak{v}-b)=RT \tag{2}$$

дает вириальные коэффициенты

$$\begin{aligned}\mathfrak{A}&=RT,\\ \mathfrak{B}&=RT\,(b-a/RT),\\ \mathfrak{C}&=RTb^2. \ldots\end{aligned} \tag{2'}$$

В упомянутой серии работ, откуда заимствованы приведенные выше выражения, Кеезом выполнил строгий расчет второго вириального коэффициента $\mathfrak{B}$ в предположении, что молекулы несут либо жесткий электрический диполь, либо жесткий электрический квадруполь, а в отношении отталкивания ведут себя как жесткие сферы. Таким путем он получил разложение в ряд вида

$$\mathfrak{B}=RT\left(c_0+\frac{c_2}{T^2}+\frac{c_3}{T^3}+\cdots\right).$$

Недавно он в очень краткой и ясной форме подытожил результаты своих расчетов [5]. Для его разложения характерно, что члены ряда, содержащие первую степень $1/T$, неизменно оказываются равными нулю. Это есть следствие его предположения о том, что расположение зарядов в молекуле является жестким, и должно было бы означать, в противоречии с уравнением Ван-дер-Ваальса и вытекающим из него выражением для $\mathfrak{B}$ (ср. соотношения (2')), что взаимное притяжение молекул обращается в нуль в пределе высоких температур. В цитированной выше статье я пытался показать, что понять универсальное притяжение, существующее при всех температурах, можно, только отказавшись от предположения о жестком расположении зарядов и введя в соответствии с оптическими данными «поляризуемость» молекулы.

В цитированной статье Кеезом считает эту точку зрения обоснованной и пытается улучшить разложение в ряд для $\mathfrak{B}$, вводя в духе моего предложения «поляризационные силы». Тогда появляется член первого порядка по $1/T$, как и должно быть (если считать расчеты правильными) с коэффициентом в точности таким, какой следует из моего значения a (см. соотношение (2')).

Сравнивая свое улучшенное разложение с экспериментальными значениями для водорода, Кеезом заключает, что в рассмотренной температурной области влияние поляризационных сил хотя и присутствует, но практически малосущественно по сравнению с силами, которые он учитывал в своих расчетах ранее и которые исчезают при высоких температурах. Соответственно, он предпочитает принять иные, меньшие по сравнению с моими, значения для средних электрических моментов инерции (например, значение $3.55 \cdot 10^{-26}$ для O_2 вместо $11.2 \cdot 10^{-26}$). Хотя я не считал

и не могу считать свои цифры очень точными, как и само уравнение Ван-дер-Ваальса, тем не менее я должен усомниться в недавних цифрах Кеезома и счесть их слишком низкими, по крайней мере те, что относятся к O_2 и N_2. Таким образом, все различие в точках зрения между мной и Кеезомом относится исключительно к сравнению избранных газов в отношении принятых численных значений; мы придерживаемся одинаковых мнений относительно основ теории. Для одноатомных газов ориентационная теория вообще теряет смысл (ср. ниже, § 5).

4. Причины, по которым я считаю, что более вероятны большие значения средних электрических моментов инерции τ, заключаются в следующем. Оставаясь на чисто экспериментальной точке зрения и используя лишь основные отправные положения теории, Камерлинг-Оннес установил усредненное эмпирическое приведенное уравнение состояния, основанное на экспериментальных данных для водорода, кислорода, азота, этилового эфира и изопентана. Практически это уравнение намного точнее уравнения Ван-дер-Ваальса. Камерлинг-Оннес пишет это уравнение состояния, вводя приведенные переменные p/p_k, $\mathfrak{v}/\mathfrak{v}_k$ и T/T_k в форме, соответствующей уравнению (1):

$$\frac{p}{p_k}\frac{\mathfrak{v}}{\mathfrak{v}_k} = A + \frac{B}{\mathfrak{v}/\mathfrak{v}_k} + \frac{\Gamma}{(\mathfrak{v}/\mathfrak{v}_k)^2} + \cdots \tag{3}$$

«Приведенные вириальные коэффициенты» опять-таки представляются в виде

$$\begin{aligned} A &= K\frac{T}{T_k}, \\ B &= K^2\frac{T}{T_k}\left[\beta_0 + \beta_1\frac{T_k}{T} + \beta_2\left(\frac{T_k}{T}\right)^2 + \cdots\right], \\ \Gamma &= K^3\frac{T}{T_k}\left[\gamma_0 + \gamma_1\frac{T_k}{T} + \gamma_2\left(\frac{T_k}{T}\right)^2 + \cdots\right], \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \end{aligned} \tag{3'}$$

где

$$K = RT_k/p_k\mathfrak{v}_k. \tag{3''}$$

Коэффициенты в разложении β_0, β_1, ...; γ_0, γ_1, ... теперь безразмерны. Из них $5 \times 5 = 25$ коэффициентов вычислены по экспериментальным данным и приведены, например, в статье Камерлинг-Оннеса и Кеезома [6]. Здесь нас интересуют только коэффициенты β_0 и β_1, для которых Камерлинг-Оннес находит значения

$$\beta_0 = 0.117796, \quad \beta_1 = -0.228038. \tag{4}$$

Оригинальное уравнение Ван-дер-Ваальса, разумеется, также можно записать в приведенном виде, указанном выше. Если найденные таким образом вириальные коэффициенты обозначить A_w, B_w, ..., мы получаем

$$A_w = K\frac{T}{T_k},$$

$$B_w = K^2\frac{T}{T_k}\left(\frac{p_k}{RT_k}b - \frac{p_k}{R^2T_k^2}a\frac{T_k}{T}\right) = K^2\frac{T}{T_k}\left(\frac{1}{8} - \frac{27}{64}\frac{T_k}{T}\right), \quad (5)$$

$$\Gamma_w = K^3\frac{T}{T_k}\left(\frac{p_k}{RT_k}\right)^2 b^2 = K^2\frac{T}{T_k}\frac{1}{64}.$$

Для теории поляризационных сил особенно важно, что в усредненном эмпирическом приведенном уравнении состояния второй вириальный коэффициент B фактически содержит отрицательный член, пропорциональный первой степени $1/T$ (β_1 отрицательно!). Это строго эмпирически доказывает существование поляризационных сил.

Сравнение соотношений (5) и (3′), (4) немедленно показывает, что усредненное приведенное уравнение состояния требует немного не таких значений b и a, как уравнение Ван-дер-Ваальса. Новое значение b получается умножением ван-дер-ваальсова значения на

$$8\beta_0 = 8\cdot 0.117796 = 0.942.$$

а новое значение a — умножением ван-дер-ваальсова значения на

$$-\frac{64}{27}\beta_1 = \frac{64}{27}\times 0.228038 = 0.540.$$

Ранее средний электрический момент инерции вычислялся из формулы (формула (21) работы [6, с. 182])

$$\tau^2 = \frac{10}{9}\frac{1}{NP_0}ad^5,$$

которая по-прежнему справедлива. Если теперь воспользоваться не уравнением Ван-дер-Ваальса, как выше, а средним приведенным уравнением состояния, дающим практически превосходные результаты, новое значение τ получится из значений, данных выше, умножением на

$$0.540^{1/2}\times 0.942^{1/2} = 0.699$$

(при этом фактически молекулярный диаметр d вычисляется по коэффициенту b).

Таким образом, приведение теории в соответствие с эмпирическим уравнением Камерлинг-Оннеса уменьшает электрические моменты инерции на 30 %. Значения τ для трех газов (H_2, O_2, N_2) приводятся в таблице. Во втором столбце даны значения, основанные на постоянных Ван-дер-Ваальса (τ_1), в третьем — вычисленные Кеезомом (τ_2), а в четвертом — определенные по постоянной притяжения в эмпирическом приведенном уравнении состояния (τ_3) (которая в свою очередь определялась по поляризации).

Значения $\tau \cdot 10^{26}$

Вещество	τ_1	τ_2	τ_3
H_2	3.20	2.03	2.14
O_2	11.2	3.55	7.84
N_2	13.3	3.86	9.30

Только для водорода, исследовавшегося Кеезомом особенно тщательно, согласие получается удовлетворительным; для электрических моментов инерции O_2 и N_2 мы получаем гораздо бо́льшие значения.

В итоге сочетание моей теории с эмпирическим приведенным уравнением состояния дает простое соотношение

$$\tau^2 = 0.00209 \frac{R}{N} \frac{T_k}{P_0} \left(\frac{RT_k}{p_k}\right)^{8/3} \tag{6}$$

для расчета среднего электрического момента инерции τ (здесь $R = 8.31 \times \times 10^7$ — газовая постоянная, $N = 6.06 \cdot 10^{23}$ — число Лошмидта, T_k — критическая температура, p_k — критическое давление, P_0 — молярная рефракция). Цифры в последнем столбце этой таблицы можно также считать вычисленными по этой формуле.

5. Может вызвать удивление тот факт, что я предпочитаю соотношение (6), основанное на эмпирическом приведенном уравнении состояния. Дело здесь не только в том, что это соотношение такое простое. Главная причина заключается в том, что я сомневаюсь в непосредственной применимости кеезомовского разложения в ряд, которое не может быть исправлено даже введением поляризационных сил. Есть три главных обстоятельства, к которым я хочу привлечь внимание.

1) Только на больших расстояниях среднее электрическое поле молекулы можно описать в среднем полем квадруполя. Для расстояний, которые не столь велики по сравнению с расстояниями между отдельными зарядами в молекуле, строго говоря, необходимо учитывать высшие члены разложения потенциала. (Столь малые расстояния встречаются при каждом столкновении).

2) Кеезомовское разложение в ряд получается путем применения принципов статистической механики. Это значит, что оно, например, содержит в неявном виде утверждение, что удельная теплоемкость водорода (при постоянном объеме) при всех температурах равна (5/2) R, в то время как опыты Эйкена [7], как известно, обнаруживают заметные количественные отклонения от закона равнораспределения при температурах немного ниже 0 °С. Для случая одноатомных газов это расхождение выражено еще явственнее. Их атомы не имеют вращательной энергии, зависящей от температуры, что, согласно квантовой теории, является следствием их малых моментов инерции. Соответственно кеезомовское разложение в ряд совершенно лишено смысла в этом случае и единственные силы, которые могут

объяснить существующее молекулярное притяжение, — это поляризационные силы.

3) Кеезомовское разложение в ряд рассматривает сталкивающиеся молекулы как твердые шарики. В высшей степени невероятно, чтобы это предположение отвечало действительности. Нет возражений, чтобы такое предположение использовать как первое приближение. Если, однако, точность расчета такова, что в разложении удерживается четырнадцатый член, как это делал Кеезом, то гарантия надежности такого схематизированного рассмотрения, по моему мнению, отсутствует.

Если рассматривать важность этих трех замечаний с точки зрения их теоретического значения, то сразу видно, что самое существенное из них — третье. Ясно, что критику, содержащуюся в первых двух, удастся обойти в процессе дальнейшей работы. Ни более точное описание электрического поля, окружающего молекулу, ни переход от классической статистики к квантовой не представляют сегодня фундаментальных трудностей. Если согласиться с тем, что силы притяжения между молекулами имеют исключительно электрическое происхождение (а я не вижу причин более в этом сомневаться), можно ожидать, что необходимое завершение теории будет осуществлено в ближайшем будущем.

Совсем иное дело третье замечание. Оно, очевидно, касается проблемы, можно ли понять не только силы притяжения, а также и силы отталкивания между молекулами и интерпретировать их как следствие некоторой предполагаемой электрической структуры. Я считаю это вопросом первостепенной важности, в особенности потому, что он играет существенную роль не только для уравнения состояния, а также и для твердых тел. Так, например, неустойчивость расположения атомов, появившуюся в красивой работе Борна о силах, действующих в кристаллической решетке, можно ликвидировать, только если удастся обнаружить теоретическую необходимость сил отталкивания специального рода, отсутствующих в статической теории потенциала. И в заключение я хотел бы показать, как это можно сделать, не производя вычислений в большей мере, чем это необходимо для понимания существенных моментов.

6. Все эксперименты указывают на существование универсального отталкивания между молекулами. Однако все же молекула — сложная структура; первый вопрос, на который надлежит дать ответ в поисках объяснения универсального отталкивания: играет ли принципиальную роль в возникновении такой силы эта сложная структура, состоящая из многих зарядов.

Предыдущие эксперименты Ленарда [8] по проникновению катодных лучей через вещество и опыты Франка с сотрудниками [9] убедительно показали, что отдельный заряд, электрон, также в общем случае отталкивается молекулой, находясь от нее достаточно близко. Известно, что даже движение медленных электронов в гелии можно интерпретировать, предположив, что атомы гелия ведут себя, сталкиваясь с электроном, как твердые шары. Следовательно, есть возможность упростить нашу задачу и искать силы отталкивания между свободным электроном и молекулой.

Если рассматривать молекулу как структуру, состоящую из зарядов, но в целом нейтральную, то создается впечатление, что отталкивание, проявляющееся на опыте, отсутствует. А именно, если заключить такую структуру в сферу радиуса r и вычислить поверхностный интеграл от потенциала по поверхности сферы $\int \varphi d\sigma$, то получится значение

$$\int \varphi d\sigma = 4\pi r \sum e,$$

где Σe обозначает полную сумму по всем зарядам, заключенным в сфере. Таким образом, если молекула в целом нейтральна, поверхностный интеграл будет равен нулю. Рядом с областями, где потенциал принимает отрицательные значения, куда (отрицательно заряженный) электрон не может попасть, не совершая работы, всегда будут области с положительным потенциалом. Если электрон попадет туда, произойдет выигрыш работы, так что в рамках этих соображений молекула или атом должны были бы вести себя совершенно иначе, чем это происходит на опыте.

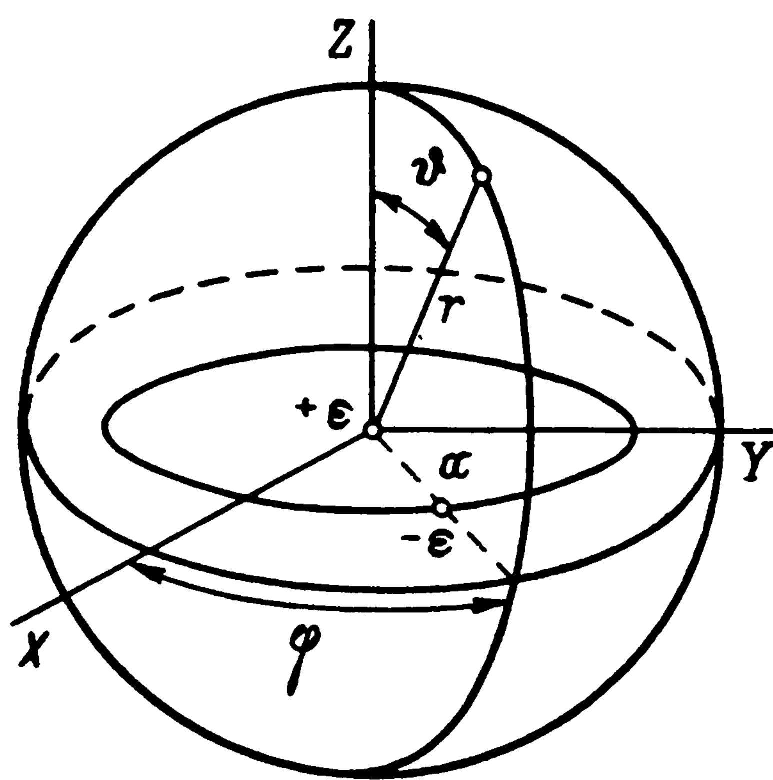


Рис. 2.

По общему мнению, все до сих пор имевшие место соображения можно было согласовать с предположением, что молекула состоит из совокупности покоящихся зарядов. На самом деле, однако, заряды движутся и генерируют окружающее молекулу поле, которое непрерывно меняется по величине и направлению. Предположение о покоящейся системе зарядов сводится к расчету, основанному на средних по времени значениях напряженности поля, что представляется оправданным большой скоростью изменения поля. Но теперь возникает вопрос, не появятся ли вследствие этого изменения со временем и, несмотря на малый период изменения, добавочные силы, которые могут отвечать за наблюдаемое отталкивание. С этой точки зрения интересно в первую очередь сравнить мгновенные значения напряженности поля в окрестности молекулы с их средними по времени. Сразу видно, что, вообще говоря, мгновенные значения гораздо больше средних.

Рассмотрим, например, атом водорода, изображенный на рис. 2, в котором электрон с зарядом $-\varepsilon$ вращается с угловой скоростью ω по окружности радиуса a — первой квантовой орбите — вокруг ядра, несущего заряд $+\varepsilon$. Пусть, далее, вокруг ядра как центра описана сфера радиуса r и положение точки на ней характеризуется углами ϑ и φ. В первом приближении такой атом будет вести себя как переменный диполь и генерировать поле, которое можно найти по потенциалу

$$\Phi_1 = -\frac{\varepsilon a}{r^2}\sin\vartheta\cos(\varphi-\omega t).$$

Постоянный во времени потенциал получается впервые только во втором приближении. Эта часть потенциала равна

$$\Phi_2 = \frac{\varepsilon a^2}{r^3}\left(\frac{1}{2}-\frac{3}{4}\sin^2\vartheta\right).$$

Она соответствует полю ядра, окруженного кольцом, равномерно заряженным отрицательно.

Средний квадрат напряженности поля $\overline{\mathfrak{E}_1^2}$, вычисленный по Φ_1, равен

$$\overline{\mathfrak{E}_1^2} = \frac{\varepsilon^2}{a^4}\left(\frac{a}{r}\right)^6\left(\frac{3}{2}\sin^2\vartheta+1\right),$$

а по Φ_2 — равен

$$\overline{\mathfrak{E}_2^2} = \frac{\varepsilon^2}{a^4}\left(\frac{a}{r}\right)^8\frac{9}{4}\left(1-2\sin^2\vartheta+\frac{5}{4}\sin^4\vartheta\right).$$

На расстоянии $r = 10a = 5.3\cdot10^{-8}$ см мы, таким образом, получаем для максимального значения $\sqrt{\overline{\mathfrak{E}_1^2}}$ $8\cdot10^6$ В/см, а для максимального значения $\sqrt{\overline{\mathfrak{E}_2^2}}$ $7.6\cdot10^5$ В/см. Таким образом, в этом случае изменение амплитуды напряженности поля приблизительно в 10 раз больше среднего по времени (впрочем, нас и интересуют аномально большие абсолютные значения). Установив, что переменная часть напряженности поля преобладает (тем сильнее, чем больше расстояние до молекулы), рассмотрим среднюю силу, действующую на свободный электрон со стороны поля, изменяющегося во времени и в пространстве.

Разделим поле на постоянную и переменную во времени части таким образом, что среднее значение напряженности поля, связанное с последней, обращается в нуль. Тогда электрон массы μ с зарядом $-\varepsilon$ сместится в этом переменном поле на расстояние σ, определяемое из уравнения

$$\mu\frac{d^2\sigma}{dt^2} = -\varepsilon\mathfrak{E}. \tag{7}$$

Если σ можно считать достаточно малым, мгновенное значение силы $\mathfrak{K}$, действующей на электрон, получается из разложения в ряд Тейлора поля вблизи положения покоя. Таким путем мы получаем [1]

$$\mathfrak{K} = -\varepsilon\mathfrak{E} - \varepsilon(\sigma\nabla)\mathfrak{E}.$$

В общем случае мы имеем для любых двух векторов $\mathfrak{A}$ и $\mathfrak{B}$:

$$\nabla(\mathfrak{A}\mathfrak{B}) = (\mathfrak{A}\nabla)\mathfrak{B} + (\mathfrak{B}\nabla)\mathfrak{A} + [\mathfrak{A}\,\mathrm{rot}\,\mathfrak{B}] + [\mathfrak{B}\,\mathrm{rot}\,\mathfrak{A}].$$

[1] ∇ — это известный символический вектор с компонентами $\partial/\partial x$, $\partial/\partial y$, $\partial/\partial z$.

Полагая $\mathfrak{A} = \sigma$ и $\mathfrak{B} = \mathfrak{E}$ и вспоминая, что $\operatorname{rot} \mathfrak{E} = 0$, так что из (7) следует $\operatorname{rot} \sigma = 0$, мы получаем

$$\nabla (\sigma\mathfrak{E}) = (\sigma\nabla)\,\mathfrak{E} + (\mathfrak{E}\nabla)\,\sigma.$$

Если теперь взять среднее по времени значение, мы получим с учетом (7)

$$\overline{(\sigma\nabla)\,\mathfrak{E}} = -\frac{\mu}{\varepsilon}\,\overline{(\sigma\nabla)\,\frac{d^2\sigma}{dt^2}} = -\frac{\mu}{\varepsilon}\,\overline{\left(\frac{d^2\sigma}{dt^2}\,\nabla\right)\sigma} = \overline{(\mathfrak{E}\nabla)\,\sigma},$$

так что окончательно

$$\overline{(\sigma\nabla)\,\mathfrak{E}} = \frac{1}{2}\,\nabla\,\overline{(\sigma\mathfrak{E})}.$$

Поскольку $\mathfrak{E} = 0$, мы находим для среднего значения силы, действующей на электрон:

$$\mathfrak{K} = -\nabla\,\frac{\varepsilon}{2}\,\overline{(\sigma\mathfrak{E})}. \tag{8}$$

Таким образом, средняя сила представлена как градиент потенциала, т. е. электрон ведет себя как если бы он имел потенциальную энергию U относительно создающей поле молекулы, равную

$$U = \frac{\varepsilon}{2}\,(\sigma\mathfrak{E}). \tag{9}$$

Эта потенциальная энергия имеет простой смысл. А именно: умножая скалярно обе стороны уравнения движения на σ, выполняя усреднение по времени (т. е. интегрируя по t и деля на интервал времени Θ) и интегрируя по частям, мы получаем

$$\varepsilon\,\overline{(\sigma\mathfrak{E})} = -\mu\,\frac{1}{\Theta}\int\limits_0^{\Theta} dt\left(\sigma\,\frac{d^2\sigma}{dt^2}\right) = -\mu\,\frac{1}{\Theta}\left[\left(\sigma\,\frac{d\sigma}{dt}\right)\right]_0^{\Theta} + \mu\,\frac{1}{\Theta}\int\limits_0^{\Theta}\left(\frac{d\sigma}{dt},\ \frac{d\sigma}{dt}\right)dt.$$

Поскольку первый член исчезает за достаточно большой промежуток времени Θ, это выражение сводится к

$$\varepsilon\,\overline{(\sigma\mathfrak{E})} = 2\overline{T},$$

где $\overline{T}$ обозначает среднюю кинетическую энергию электрона. Мы заключаем, что пульсирующий электрон ведет себя так, как если бы он обладал потенциальной энергией по отношению к молекуле, равной кинетической энергии пульсаций:

$$U = \overline{T}. \tag{9'}$$

Поскольку последняя энергия существенно положительна, эффективная потенциальная энергия тоже положительна. А поскольку по мере приближения к молекуле переменное поле возрастает, это есть лишь иной способ выразить тот факт, что между электроном и молекулой существует

универсальное отталкивание, которое тем больше, чем ближе электрон к молекуле.[2]

7. Сказанное позволяет выяснить с принципиальной точки зрения физический смысл этой силы отталкивания. Поэтому, вероятно, достаточно кратко обратить внимание на тот факт, что в случае атома водорода порядок величины этой силы подходит для объяснения молекулярного диаметра, наблюдавшегося в кинетической теории газов. Если электрон приближается к атому водорода в направлении оси Z (см. рис. 2), то для средней кинетической энергии колебаний, вызванных переменным полем, легко получаем значение

$$\overline{T} = \frac{1}{2} \frac{\varepsilon^2}{a} \left(\frac{a}{r}\right)^6,$$

где r — расстояние между электроном и ядром. Стало быть, вследствие колебаний электрон обладает положительной потенциальной энергией относительно атома, равной

$$U = \frac{1}{2} \frac{\varepsilon^2}{a} \left(\frac{a}{r}\right)^6. \tag{10}$$

С другой стороны, он сильнее притягивается ядром, чем отталкивается электроном, вращающимся на некотором расстоянии от ядра, и в первом приближении эти силы соответствуют отрицательной потенциальной энергии U', равной

$$U' = -\frac{1}{2} \frac{\varepsilon^2}{a} \left(\frac{a}{r}\right)^6. \tag{10'}$$

Если бы этими выражениями для энергии можно было пользоваться на малых расстояниях, то условие $U + U' = 0$ выполнялось бы при $r = a = 0.50 \cdot 10^{-8}$ см. Это значение и представляло бы «радиус» атома H, поскольку кинетическая энергия теплового движения пренебрежимо мала по сравнению с энергией ε^2/a.

Разумеется, от структуры молекулы зависит, превышает ли положительная потенциальная энергия отрицательную вдоль всех направлений приближения или же существует такое направление приближения, вдоль которого все время преобладает отрицательная потенциальная энергия. Соответственно в экспериментальных терминах мы будем либо говорить об атомах (молекулах) без сродства к электрону, которые при столкновениях ведут себя как твердые шары, либо же будем приписывать атому (молекуле) сродство к электрону, которое будем считать тем бо́льшим, чем больше (телесный) угол, внутри которого преобладает отрицательная по-

[2] Можно дать наглядную интерпретацию сил отталкивания на примере следующего простого специального случая. Центр создает в своей окрестности поле, направленное по радиусам и периодически изменяющееся со временем. Электрон в этом поле совершает радиальные колебания таким образом, что (в силу основных законов механики) он ближе к центру сил в течение интервала времени, когда действуют силы отталкивания, и дальше от центра сил в течение периода притяжения. Если амплитуда переменного поля возрастает с уменьшением расстояния до центра, то с учетом пространственного изменения среднее по времени отталкивание будет преобладать.

тенциальная энергия. Отметим в заключение, что эти соображения можно распространить на силы, действующие между отдельными атомами или молекулами, указав, таким образом, на возможность дополнить потенциальные силы, действующие в борновской решетке, теми силами, которые мы обсуждали здесь. Таким образом, представляется возможным предложить динамическое объяснение устойчивости кристаллической структуры на основе чисто электрических сил.

Цюрих,
28 марта 1921 г.

Литература

1. *Debye P.*, Phys. Ztschr., 1920, **21**, 178.
2. *Debye P.*, Phys. Ztschr., 1912, **13**, 97; *Iona M.*, ibid., 1919, **20**, 14.
3. *Debye P.*, Verh. Dtsch. phys. Ges., 1913, **15**, 777; *Timmers J.* Dissertation. Utrecht, 1914.
4. *Langevin P.*, Le radium, 1910, **7**, 233, 249.
5. *Keesom W. H.*, Phys. Ztschr., 1921, **22**, 129.
6. *Kamerlingh-Onnes H.*, *Keesom W. H.*, Enz. math. Wiss., **5**, 10, 730.
7. *Euken A.*, Ber. Berl. Akad., 1912, 141.
8. *Lenard P. E. A.* Quantitatives über Kathodenstrahlen aller Geschwindigkeiten. Heidelberg, 1918.
9. *Franck J.*, *Hertz G.*, Phys. Ztschr., 1916, **17**, 409, 430; 1919, **20**, 132 (итоговая статья).

Статья 5

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МОМЕНТЫ ПОЛЯРНЫХ ПОЛИМЕРОВ И ИХ СВЯЗЬ СО СТРУКТУРОЙ ПОЛИМЕРА[1]

(*Совместно с Ф. Бюхе*)

По наблюдавшейся угловой асимметрии света, рассеянного раствором полимера, оказалось возможным сделать выводы относительно среднего размера полимерного клубка. Вообще истинный диаметр клубка, определенный таким образом, гораздо больше вычисленного по модели свободного вращения. (Для полистирола в бензоле соответствующий множитель составляет около 3.5). Это увеличение размера можно удовлетворительно объяснить затруднением вращения вокруг химических связей. Однако чтобы получить сведения относительно структурных деталей этого заторможенного вращения, такое определение размера нужно сочетать, помимо опытов по рассеянию света, и с другими данными. В качестве таковых, очевидно, хороши опыты по определению дипольных моментов по диэлектрической постоянной растворов полимеров. Если некоторое число единиц связано друг с другом в цепь, то вклад от всей цепи может быть больше или меньше вклада от свободных единиц, в зависимости от того, преобладает параллельное или же антипараллельное расположение элементарных электрических моментов при усреднении по всем возможным формам, которые может принимать молекула, закручивающаяся в клубок. Построена теория этого эффекта, и проделаны эксперименты. Один из примеров — это полипарахлоростирол, для которого средний вклад в поляризацию от одного элемента цепи в полимере существенно меньше, чем в соответствующем мономере.

---

[1] Работа, излагаемая в настоящей статье, выполнена по контракту с «Reconstruction finance corporation, Office of rubber reserve».

Опыты по вязкости и рассеянию света показали, что молекулы, имеющие вид клубков из полимерных цепей, занимают объем, гораздо больший, чем предсказывается простыми теориями. Этому факту часто дается такое объяснение, что вследствие препятствий, обусловленных объемной структурой, полимерная цепь не может принимать всех конфигураций, которые допускаются свободными вращениями вокруг связей. Широко принята точка зрения, согласно которой значительная часть этой добавочной протяженности цепи связана с торможением вращения вдоль полимерной цепи.

Природа этого заторможенного вращения — сейчас главная проблема в объяснении поведения полимеров. К сожалению, измерения вязкости и рассеяния света могут дать нам очень мало, кроме того, что сказать, что такое торможение существует. Инфракрасные исследования делались на очень маленьких молекулах, чтобы решать задачи подобного типа, однако распространение этого метода на полимерные молекулы, за исключением нескольких случаев, оказалось бы исключительно трудоемким, а может быть, и невозможным. Нам, таким образом, приходится искать еще один метод изучения поведения полимеров в растворе — такой метод, который даст более детальную картину конфигураций, принимаемых молекулой полимера. Такая более детальная картина возникает при анализе дипольных моментов полярных молекул в растворе.

Для иллюстрации чувствительности дипольного момента полимерной молекулы к затруднению вращения начнем с рассмотрения особенно простого типа полимерной цепи. Это такая цепь, в которой угол между валентными связями составляет 180°, и потому цепь представляет собой прямую линию атомов. Рассмотрим далее дипольные группы с моментом μ, выходящие из цепи некоторым периодическим образом в направлении, перпендикулярном цепи.

Как хорошо известно, вклад дипольного момента молекулы в диэлектрическую постоянную среды пропорционален μ^2. Если нашу простую цепь из N единиц считать совсем жесткой, то ее вклад в диэлектрическую постоянную будет равен либо нулю, либо будет порядка $(N\mu)^2$, в зависимости от того, ориентированы ли фиксированные диполи в жесткой цепи так, что дипольные моменты складываются или взаимно уничтожаются. Это значение следует сравнить с величиной $N\mu^2$, которая имела бы место, если бы звенья цепи могли совершенно свободно вращаться. Поэтому, раз число N практически весьма велико, мы видим, что вклад дипольных моментов в диэлектрическую постоянную весьма чувствителен к конфигурации полимера и к затруднению внутреннего вращения.

Рассмотрим теперь настоящую молекулу полимера в общем случае. Можно показать (см. приложение I), что средний дипольный вклад в молекулярную поляризацию для любой молекулы полимера равен

$$\left\langle P \sum_{m=1}^{N_0} \sum_{n=1}^{N_0} (\boldsymbol{\mu}_n \mathbf{f})(\boldsymbol{\mu}_m \mathbf{f}) \right\rangle \frac{E}{3kT},$$

где $\boldsymbol{\mu}_n$ — векторная величина n-го диполя в цепи, а $\mathbf{f}$ — единичный вектор в направлении приложенного электрического поля $\mathbf{E}$. Суммирование рас-

пространяется по всем N_0 диполям в цепи, а усреднение [a] производится по всем возможным конфигурациям цепи и ориентациям. P — это вероятность осуществления определенной конфигурации.

Таким образом, мы приходим к результату, что молекула полимера будет проявлять себя в точности как отдельная молекула с постоянным моментом $\bar{\mu}$, который определяется соотношением

$$\frac{1}{3}\bar{\mu}^2 = \left\langle P \sum_{m=1}^{N_0} \sum_{n=1}^{N_0} (\mu_n f)(\mu_m f) \right\rangle.$$

Мы будем называть $\bar{\mu}$ средним моментом полимерой молекулы.

В приложении II показано, что в случае углерод-углеродной цепи с дипольным моментом μ, исходящим из каждого второго атома под углом γ относительно предыдущей С—С-связи и под углом β относительно последующей, среднее оказывается равным

$$\frac{1}{3}\mu^2 N_0 [1 + 2p\cos\beta\cos\gamma/(1 - p^2)],$$

если считать вращение свободным. Под свободным вращением мы понимаем, что каждый углерод в цепи вращается свободно вдоль конуса, образованного валентной связью, подчиняясь только тому ограничению, что длина С—С-связи и угол сохраняются. В последнем выражении p обозначает косинус валентного угла, т. е. 1/3 для цепи С—С.

Для такой молекулы, как полипарахлоростирол, тоже $\cos\beta = -\cos\gamma = p = 1/3$. В этом случае, опять предполагая свободное вращение, мы получаем для среднего дипольного момента

$$\bar{\mu}^2 = 11 N_0 \mu^2/12,$$

где N_0 — число диполей в цепи, а μ — момент каждого из этих диполей.[2]

Таким образом, мы приходим к выводу, что, если справедливо наше предположение о свободном вращении, полипарахлоростирол и похожие полимеры должны иметь средний момент, равный дипольному моменту каждой единицы цепи, умноженному на $(0.92\, N_0)^{1/2}$. В приложении IV показано, что $\bar{\mu}^2/N_0$ дается измерениями отдельного дипольного момента.

Поскольку μ, дипольный момент отдельной цепочечной группы, обычно известен, выведенное нами выражение легко проверить. Измерения в нашей лаборатории (см. приложение IV) показало, что теоретический множитель 0.92 слишком велик. Согласно данным опыта, правильный множитель составляет около 0.56 для полипарахлоростирола. Было обнаружено также, что похожее соединение, поливинилхлорид, также дает меньшее значение для этого множителя, а именно около 0.75.[3]

Эти факты дают дополнительное свидетельство в пользу того, что реальные молекулы полимеров в слабых растворах не обладают полной

[2] Похожее выражение получили Фуосс и Кирквуд [1]. Однако из-за ошибки при усреднении их ответ отличается от нашего.

[3] Работа Фуосса [2], а также результаты, полученные в нашей лаборатории.

свободой внутреннего вращения. Далее в настоящей статье мы покажем, как эти наблюдаемые значения среднего дипольного момента в сочетании с данными по рассеянию света могут позволить определить природу и степень торможения вращения в полимерных молекулах.[4]

Торможение вращения теперь нужно рассматривать вместе с его влиянием на расчет среднего дипольного момента. Для этого необходимо постулировать возможную форму торможения свободного вращения. Сделать это можно следующим образом.

Рассмотрим любые четыре соседних атома цепи — таких, как изображенные схематически на рис. 1, *а*. В любой момент атомы 1, 2 и 3 определяют плоскость. Рассмотрим теперь возможные движения атома 4. Если существует свободное вращение, этот атом будет свободно вращаться вдоль окружности, изображенной штрихами. Мы назовем ее валентной окружностью.

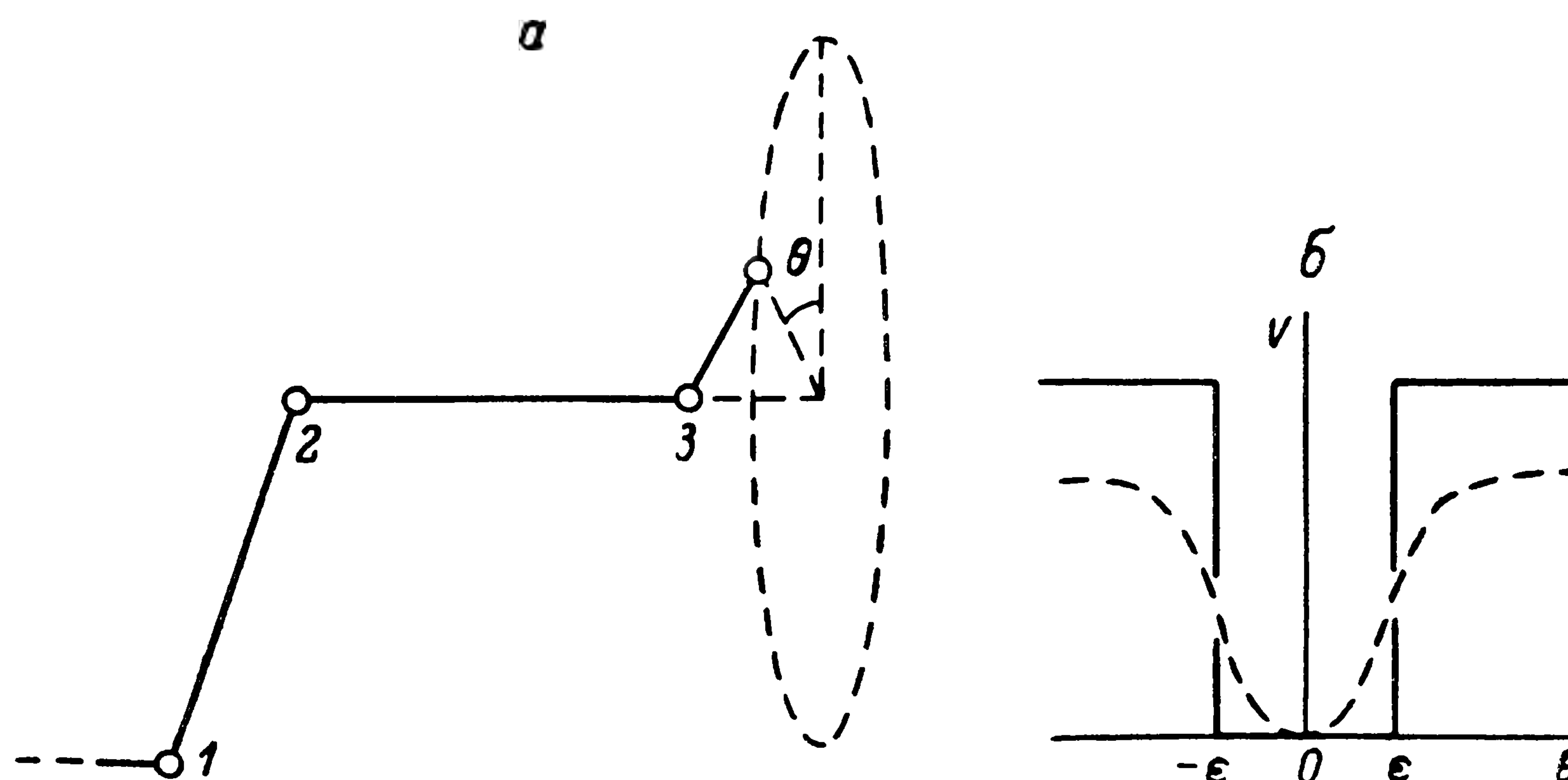


Рис. 1. Схематическая диаграмма, на которой показан ряд из четырех атомов вдоль полимерной цепи (*а*) и предполагаемый вид потенциала для атома 4 (*б*).

В общем случае, однако, мы видели, что атом 4 будет встречать препятствия, так что не все его положения на валентной окружности будут равновероятны. Мы можем выразить этот факт, сказав, что этот атом в каждой точке на валентной окружности испытывает действие некоторого потенциала, который, вообще говоря, меняется от точки к точке на окружности.

Если θ есть угол поворота атома 4 вне плоскости, проходящей через атомы 1, 2 и 3, мы можем сказать, что этот атом находится в поле потенциала, зависящего от θ. Затруднение свободного вращения должно тогда выражаться через этот потенциал, $V(\theta)$. Для наших расчетов будет достаточно приближенно заменить истинный потенциал глубокой прямоугольной потенциальной ямой. Пример такого приближения показан на рис. 1, *б*.

---

[4] Другим методом этот вопрос рассматривал Кун [3]. К сожалению, его метод не дает возможности хорошо изучить процесс торможения.

Тогда по существу мы считаем, что есть определенный интервал значений θ, в котором атом 4 свободно вращается, а все прочие углы ему недоступны.

На первый взгляд такое приближение может показаться серьезным отходом от реальности. Однако при заданной температуре можно показать, что любой реальный потенциал можно с достаточной точностью представить одной или несколькими такими потенциальными ямами. Такое представление, однако, не позволяет описать явной зависимости дипольных моментов от температуры.

Легко видеть, что температурные эффекты проявятся в изменении ширины потенциальной ямы. Поскольку мы выразим ширину через так называемый угол свободного вращения 2ε, мы будем ожидать, что ε меняется с температурой. Например, если бы мы имели дело с простым потенциалом вроде изображенного на рис. 1, *б*, ε должно было бы возрастать с температурой. Ниже мы будем считать ε, а значит, и температуру постоянными.

В прошлом для объяснения размера молекул, найденного в опытах по рассеянию света и измерению вязкости, использовались различные тормозящие потенциалы. Когда применялась какая-нибудь явная форма, она обычно походила на изображенную на рис. 1, *б*. Многие другие сводились к такому виду. Далее, обычно считалось, что середина ямы на валентной окружности совпадает с точкой $\theta = 0$. Таким образом, если ширина потенциальной ямы была бы почти нулевой, цепь получалась бы совсем жесткой, а все ее звенья имели бы пилообразное расположение в одной плоскости.

Поскольку такой моделью широко пользуются, мы сначала вычислим ожидаемый дипольный момент полипарахлоростирола для торможения такого типа. Такие расчеты были проделаны (см. приложение III), и результаты показаны на рис. 2. На этом графике мы отложили отношение $\bar{\mu}^2/N_0\mu^2$ как функцию $\sin\varepsilon/\varepsilon$. Для совершенно свободного вращения $\sin\varepsilon/\varepsilon$ равно нулю, а для жесткой цепи — единице.

Для этого расчета предполагалось, что диполи связаны с чередующимися атомами углеродной цепи. Эти диполи направлены под тетраэдрическим углом. Но это значит, что можно получить два изомера, поскольку дипольная группа может занимать в углеродной цепи одно из двух положений.

Кривая *A* на рис. 2 относится к тому случаю, когда диполи занимают одинаковые положения в каждом элементе цепи. Кривая *B* относится к случаю, когда положения диполей чередуются. Последняя структура, возможно, относится к случаю поливинилхлорида [4]. Хотя структура полипарахлоростирола точно неизвестна, вполне вероятно, что она весьма похожа на поливинилхлорид, и мы будем считать, что это так.

Мы видим, что обоим изомерам соответствуют кривые, которые начинаются от значения $\bar{\mu}^2/N_0\mu^2$, равного 0.92 (т. е. отвечающего свободному вращению), и быстро возрастают по мере увеличения жесткости цепи. Очевидно, что, раз экспериментальное значение составляет 0.56, эта модель торможения свободного вращения в полипарахлоростироле не может быть

правильной. Мы должны поэтому прийти к выводу, что симметричное вращение этого типа относительно конфигурации плоского полимера не представляет истинной картины для этой молекулы.

Мы, таким образом, сталкиваемся с задачей определения потенциала для вращения связей, который даст наблюдаемое значение среднего дипольного момента молекулы. Потенциалы каждой связи цепи необязательно должны быть одинаковыми как функции θ, и потому имеется большое число возможных моделей. Однако благодаря очевидному характеру пространственных торможений и с учетом того известного факта, что

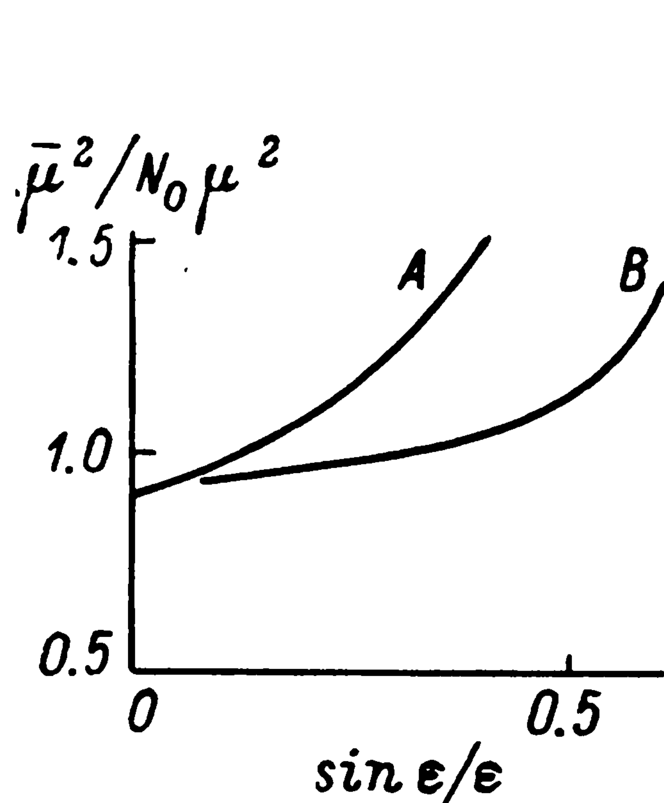


Рис. 2. Изменение дипольного момента как функция степени торможения вращения для двух нормально планарных молекулярных форм.

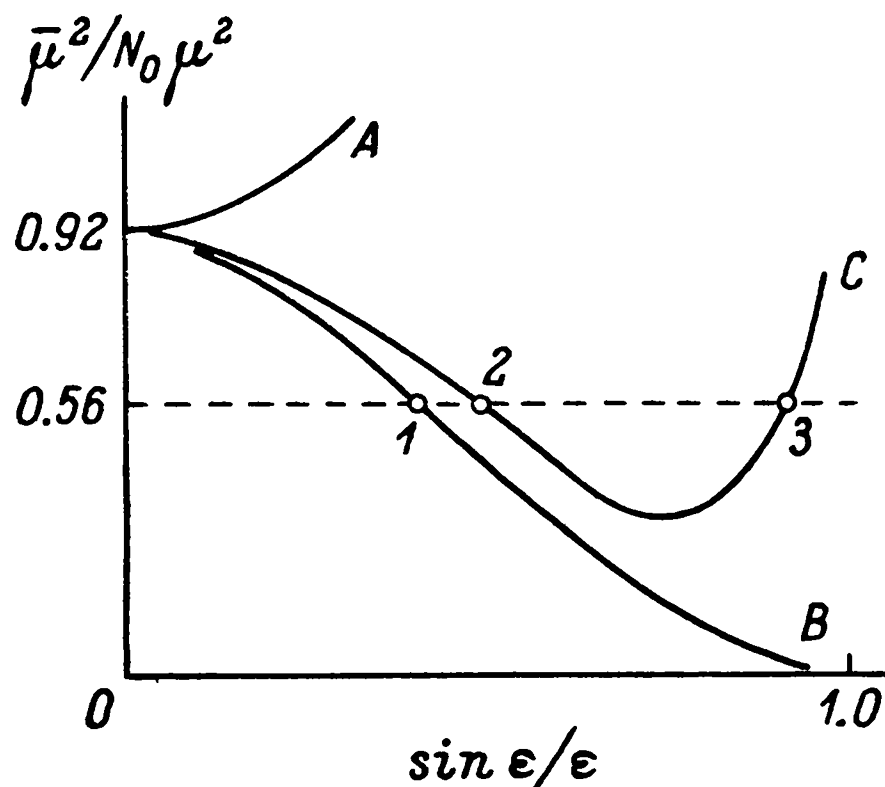


Рис. 3. Три типичные кривые, показывающие изменение дипольного момента как функцию степени торможения.

диполи стремятся скомпенсировать друг друга, можно уменьшить это большое число возможностей, не выполняя фактического расчета для каждой из них.

Этот процесс оставляет некоторое число моделей в качестве определенных кандидатов для описания истинных структур. Теперь нужно задаться определенными моделями торможения и рассчитать, как дипольные моменты нашей полимерной молекулы будут зависеть от степени жесткости цепи для данной частной модели. В общем случае получаются три разных типа зависимости. Они показаны на рис. 3.

Кривая *A* похожа на полученные ранее для традиционной модели. Она начинается со значения 0.92, отвечающего свободному вращению, и возрастает более или менее быстро по мере роста торможения. В такой модели диполи не компенсируют друг друга в достаточной мере, чтобы уменьшить это значение до величины 0.56, обнаруженной экспериментально.

Тогда логично принять такую модель, чтобы при полной жесткости диполи в точности компенсировали друг друга. Такая модель должна, очевидно, давать нулевое значение для жесткой цепи. Кривая *B* типична для этой модели. Поскольку эта кривая проходит через эксперименталь-

ное значение, эта модель представляет собой одну из возможностей выбора истинной молекулы полимера.

Молекулярная конфигурация с диполями, ориентированными почти противоположно в жесткой цепочке, дает кривую, похожую на кривую *C*. Быстрый подъем вблизи $\sin \varepsilon/\varepsilon = 1$ связан с тем обстоятельством, что жесткая молекула должна иметь момент $(N_0 f \mu)^2$, где f — доля каждого диполя, остающаяся нескомпенсированной. Следует заметить, что эта кривая крайне чувствительна к малым изменениям принятой модели. По мере уменьшения компенсации диполей положение минимума очень быстро растет.

Таким образом, мы имеем два возможных типа моделей, которые могут дать наблюдаемое поведение дипольного момента. Чтобы пойти дальше, нам потребуются результаты других опытов. К счастью, опыты по определению размера молекулы полимера по рассеянию света достаточны, чтобы устранить эту неопределенность.

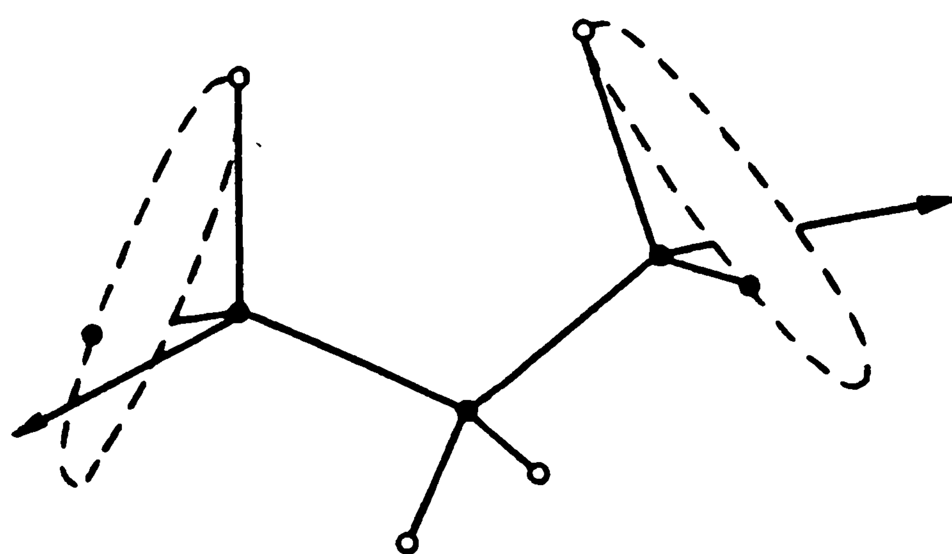


Рис. 4. Модель, иллюстрирующая вероятную нулевую конфигурацию для полипарахлоростирола.

Для каждой из этих моделей можно вычислить ожидаемый размер молекулы. Это можно сделать непосредственно путем простой модификации известных методов. Эти методы были описаны в других работах.[5] Тогда для каждой модели получаются два значения $\sin \varepsilon/\varepsilon$: то, которое дает наблюдаемое значение дипольного момента, и то, которое объясняет наблюдаемый размер.[6]

Точки *1* и *2* на рис. 3 оказываются при гораздо меньших значениях $\sin \varepsilon/\varepsilon$, чем требуется для объяснения наблюдаемого размера полимера. Поэтому остается только один тип модели, способный объяснить оба экспериментальных факта. Однако из-за столь большой чувствительности этой кривой к деталям модели, выбранной для расчета, несколько проще определить истинное значение $\sin \varepsilon/\varepsilon$ по размеру молекулы, коль скоро модель приближенно определена. Это так, поскольку размер при данном значении $\sin \varepsilon/\varepsilon$ сравнительно не чувствителен к точному выбору модели.

На основе этих соображений мы предлагаем следующую приближенную картину молекул полипарахлоростирола в растворе.

Если бы каждое звено цепи находилось в центре потенциальной ямы, в которой оно вращается, цепь была бы довольно протяженной и имела периодическую структуру с периодом в четыре звена цепи. Рис. 4 может служить иллюстрацией типичного сегмента цепи. Истинная модель мыслится как небольшое искажение этой формы. Благодаря тому, что потен-

[5] См., например, статью Тейлора [5], в которой излагается один метод расчета и даются ссылки на другие.

[6] Мы обнаружили в нашей лаборатории, что молекулы полипарахлоростирола имеют почти такой же размер, как и молекулы полистирола. Следовательно, $R^2 = 25Na^2$ [6].

циальные ямы имеют конечную ширину, атомы в этой конфигурации вращаются на определенный угол свободного вращения. Этот угол составляет около 65°.

Модель, постулированная нами выше, — не единственная, способная объяснить экспериментальные факты. Однако это, вероятно, простейшая разумная модель, согласующаяся с данными опыта. Настоящий метод весьма напоминает рентгеновские методы определения структуры кристалла в том отношении, что он не может дать одну и только одну модель молекулы. Возможны и другие модели. Однако для любой другой постулированной модели такой подход позволяет очень легко определить, согласуется ли она с экспериментальными фактами.

ПРИЛОЖЕНИЕ I

Общее выражение для дипольного момента полимерной молекулы можно получить способом, аналогичным использованному для случая простых диполей. Рассмотрим молекулу полимера с N_0 дипольными моментами μ_n, распределенными вдоль ее длины. Если эту молекулу поместить в электрическое поле $\mathbf{E}$, потенциальная энергия будет равна

$$-\sum_{n=1}^{N_0} V(\theta_n) - \sum_{n=1}^{N_0} \boldsymbol{\mu}_n \mathbf{E},$$

где слагаемые $V(\theta)$ — это внутренний потенциал, обусловленный стерическим и прочими факторами. $V(\theta)$ определен в тексте статьи.

Применяя больцмановский закон распределения, мы находим, что вероятность обнаружить нашу молекулу полимера в некоторой определенной конфигурации пропорциональна

$$\exp\left[-\frac{1}{kT}\sum_{n=1}^{N_0} V(\theta_n) - \frac{1}{kT}\sum_{n=1}^{N_0} \boldsymbol{\mu}_n \mathbf{E}\right].$$

Поскольку, однако, величина $\exp\,[-\Sigma V(\theta_n)/kT]$ пропорциональна просто вероятности появления определенной конфигурации полимера в отсутствие поля, мы перепишем это выражение следующим образом:

$$P(c)\exp\left(-\sum \boldsymbol{\mu}_n \mathbf{E}/kT\right).$$

Компонента момента полимера вдоль направления приложенного поля равна

$$\sum_{n=1}^{N_0} \boldsymbol{\mu}_n \mathbf{f},$$

где $\mathbf{f}$ — единичный вектор в направлении поля. Произведение этой величины на вероятностную функцию даст после интегрирования по всем возможным конфигурациям цепи средний вклад отдельной молекулы полимера в поляризацию. После соответствующей нормировки для него получается выражение

$$\int P(c)\exp\left(x\sum \boldsymbol{\mu}_n f\right)\sum \boldsymbol{\mu}_n \mathbf{f}\,d\tau \Big/ \int P(c)\exp\left(x\sum \boldsymbol{\mu}_n \mathbf{f}\right)d\tau,$$

где $x = E/kT$, а интегрирование производится по всем возможным конфигурациям.

Это выражение можно заметно упростить, разлагая экспоненту и отбрасывая члены высшего порядка, чтобы средний момент был пропорционален электрическому полю.

На практике, когда мы можем определить диэлектрическую постоянную, а эффекты насыщения не наблюдаются, такое приближение оправдано. Среднее значение дипольной поляризации равно $x\langle P \mid \Sigma\mu_n f\mid^2\rangle$.

Но эта величина равна $\bar{\mu}^2 E$, где $\bar{\mu}$ — средний дипольный момент молекулы полимера. Поэтому окончательно для среднего дипольного момента молекулы полимера мы получаем

$$\bar{\mu}^2 = 3\left\langle P \sum_{n=1}^{N_0} \sum_{m=1}^{N_0} (\mu_n \mathfrak{f})(\mu_m \mathfrak{f})\right\rangle.$$

ПРИЛОЖЕНИЕ II

Чтобы найти средний дипольный момент молекулы полимера со свободным вращением, мы должны вычислить $\langle\Sigma\Sigma(\mu_n f)(\mu_m f)\rangle$. Из известных геометрических соотношений мы сразу получаем, что

$$\cos(\mu_n, \mathfrak{f})\cos(\mu_m, \mathfrak{f}) = \\ = \cos(\mu_n, \mu_m)\cos^2(\mu_n, \mathfrak{f}) + \\ + \sin(\mu_n, \mathfrak{f})\cos(\mu_n, \mathfrak{f})\sin(\mu_n, \mu_m)\cos\varphi,$$

где угол φ показан на рис. 5.

Поскольку все направления поля равновероятны, после усреднения мы получаем, что

$$\langle\cos(\mu_n, \mathfrak{f})\cos(\mu_m, \mathfrak{f})\rangle = \\ = \frac{1}{3}\langle\cos(\mu_n, \mu_m)\rangle.$$

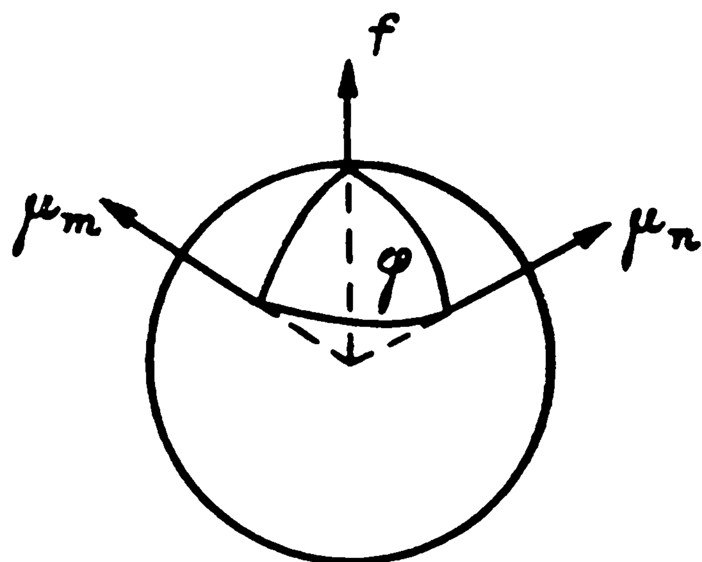


Рис. 5. Диаграмма, иллюстрирующая обозначения в тексте.

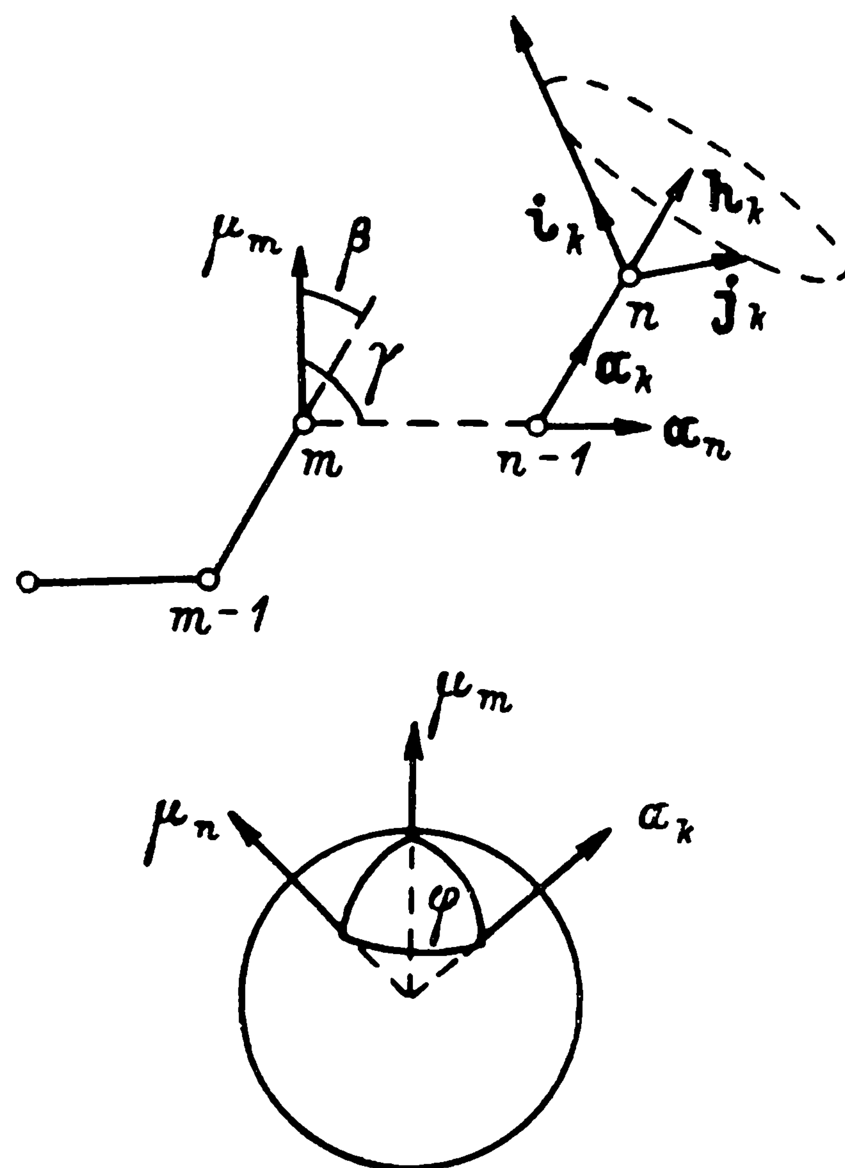


Рис. 6. Диаграмма, показывающая координаты, выбранные для вычислений

Среднее значение $\cos(\mu_n, \mu_m)$ легко находится методом, аналогичным впервые предложенному Эйрингом [7].

Из рассмотрения диаграммы на рис. 6 ясно, что можно написать

$$\langle\cos(\mu_m, \mu_n)\rangle = \langle\cos(\mathfrak{a}_k, \mu_m)\cos\beta + \sin(\mathfrak{a}_k, \mu_m)\sin\beta\cos\varphi_k\rangle.$$

Но если свободное вращение существует, φ_k принимает все значения от нуля до 2π, так что второй член при усреднении дает нуль. В итоге остается соотношение

$$\langle\cos(\mu_n, \mu_m)\rangle = \cos\beta\,\langle\cos(\mathfrak{a}_n, \mu_m)\rangle.$$

Ту же самую процедуру можно повторить снова для среднего

$$\cos\beta\cos\alpha\,\langle\cos(a_{n-1}, \mu_m)\rangle.$$

Окончательно мы получаем для среднего

$$\cos\beta\,(\cos a)^{n-m-1}\,\langle\cos \mathbf{a}_{m+1},\ \boldsymbol{\mu}_m\rangle,$$

а значит,

$$\langle\cos(\boldsymbol{\mu}_n,\ \boldsymbol{\mu}_m)\rangle = \cos\beta\cos\gamma\,(\cos a)^{n-m-1}.$$

Следовательно, в общем случае, если $k = n - m$, мы получаем для $n \neq m$ результат

$$\langle\cos(\boldsymbol{\mu}_n,\ \boldsymbol{\mu}_m)\rangle = \cos\beta\cos\gamma\cos^{k-1} a.$$

С помощью этого факта легко оценить ряд в выражении для среднего дипольного момента. Результат имеет вид

$$\bar{\mu}^2 = \mu^2 N_0\,[1 + 2p\cos\beta\cos\gamma/(1 - p^2)],$$

где $p = \cos a$. Наше приближение основано на неравенстве $p^N \ll 1$. Это так для всех практически интересных случаев.

ПРИЛОЖЕНИЕ III

Чтобы вычислить средний дипольный момент при наличии торможения, мы действуем так же, как и в приложении II, до того места, где

$$\langle P(c)\cos(\boldsymbol{\mu}_n,\ \mathbf{f})\cos(\boldsymbol{\mu}_m,\ \mathbf{f})\rangle = \frac{1}{3\mu^2}\langle P(c)\,\boldsymbol{\mu}_n\boldsymbol{\mu}_m\rangle.$$

Определим теперь единичные векторы $\mathbf{i}_k$, $\mathbf{j}_k$ и $\mathbf{h}_k$, как показано на рис. 6. Нам, стало быть, нужно вычислить $\langle P(c)\,\mathbf{i}_k\mathbf{i}_0\rangle$. Для той специальной модели, которую мы рассматриваем, очевидно, что $P(c)$ отлично от нуля только для таких значений θ_k, которые расположены внутри потенциальной ямы. В этих областях $P(c)$ равно единице. Следовательно, благодаря той специальной форме, которую мы приписываем молекуле полимера, $\mathbf{i}_k$, вращаясь в пределах угла свободного вращения, будет вращаться симметричным образом, так чтобы получалось среднее значение в плоскости $\mathbf{h}_k$ и $\mathbf{h}_{k-1}$. Поэтому можно выразить среднее значение $\mathbf{h}_k$ и $\mathbf{h}_{k-1}$ и написать

$$\langle\mathbf{i}_k\mathbf{i}_0\rangle = \langle A\mathbf{h}_k\mathbf{i}_0 + B\mathbf{h}_{k-1}\mathbf{i}_0\rangle,$$

где A и B — известные постоянные, которые зависят от функции $\sin\varepsilon/\varepsilon$.

Но среднее от $\mathbf{h}_k\mathbf{i}_0$ можно аналогичным образом связать со средними от $\mathbf{h}_{k-1}\mathbf{i}_0$ и $\mathbf{h}_{k-2}\mathbf{i}_0$. Таким образом, мы можем получить простую рекуррентную формулу для средних от $\mathbf{h}_k\mathbf{i}_0$ и $\mathbf{h}_{k-1}\mathbf{i}_0$. В этом частном случае рекуррентное соотношение получается достаточно простым, так что для $\langle\mathbf{h}_k\mathbf{i}_0\rangle$ легко получается компактное замкнутое выражение. После этого результат подставляется в соотношение, приведенное выше, и так определяются все $\langle\mathbf{h}_k\mathbf{i}_0\rangle$. Используя это соотношение, можно просуммировать ряды для $\bar{\mu}^2$. Кривые, изображенные на рис. 2, и были получены с помощью этой процедуры.

Более сложные потенциалы можно рассмотреть таким же образом. Однако для изогнутых конфигураций цепи часто оказывается, что рекуррентные соотношения становятся довольно сложными. В этих случаях среднее лучше всего находить, сводя рекуррентные соотношения к такому виду, чтобы каждое из них содержало только величины $\mathbf{h}$, $\mathbf{i}$ или $\mathbf{j}$ вместе с $\mathbf{i}_0$. Тогда средние можно вычислить с помощью численной подстановки в эти соотношения. Последняя процедура использовалась при расчете кривых, изображенных на рис. 3.

ПРИЛОЖЕНИЕ IV

Экспериментальное определение среднего дипольного момента полипарахлоростирола делалось обычным образом — путем измерения диэлектрической постоянной растворов полимера в бензоле при нескольких различных концентрациях. Ячейка состояла из трех

концентрических металлических цилиндров, помещенных в стеклянную трубку. Эта ячейка использовалась в данной лаборатории в течение ряда лет для определения дипольных моментов веществ с низким молекулярным весом. Ее емкость измерялась методом гетеродинирования на частоте 1.5 Мгц, что находится существенно за пределами области дисперсии.

Пусть M — молекулярный вес каждого звена цепи, так что молекулярный вес молекулы полимера есть N_0M. Тогда, полагая, что N_0 велико по сравнению с единицей, можно показать, что

$$\bar{\mu}^2/N_0 = (9kT/4\pi A)\ [P_\infty - M\ (n^2 - 1)/d_1\ (n^2 + 2)],$$

где A — число Авогадро, n — коэффициент преломления, а P_∞ — значение величины

$$P = M\frac{100 - x}{x}\left(\frac{\varepsilon_{12} - 1}{\varepsilon_{12} + 2}\frac{100}{(100 - x)\,d_{12}} - \frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_0 + 2}\frac{1}{d_0}\right)$$

при бесконечном разведении. В этом выражении x обозначает весовой процент полимера, ε — диэлектрическую постоянную, а d — плотность. Индексы 0, 1 и 12 относятся соответственно к растворителю, полимеру и раствору.

Полные диэлектрические измерения были проделаны на двух различных образцах полимера. Средние результаты получились такими: 1.45 D при 30 °С и 1.46 D при 50 °С; ошибка по оценкам составляла приблизительно 1 %.[7]

Чтобы определить искомую величину, $\bar{\mu}^2/N_0\mu^2$, требуется еще знать момент свободного звена цепи. Мы полагали его таким же, как и у p-хлоротолуола, и использовали для него значение 1.93 D. Хотя приводимые в литературе значения не очень хорошо согласуются друг с другом, эта величина была принята как среднее по тем значениям, которые представлялись наиболее надежными. Принимая это значение, мы получаем для $\bar{\mu}^2/N_0\mu^2$ величину 0.56.

Литература

1. *Fuoss R. M.*, *Kirkwood J. C.*, J. Amer. Chem. Soc., 1941, **63**, 385.
2. *Fuoss R. M.*, J. Amer. Chem. Soc., 1941, **63**, 2410.
3. *Kuhn W.*, Helv. Chim. Acta, 1948, **31**, 1092.
4. *Bunn C. W.* Advances in colloid science. New York: Interscience Publ. Inc., 1946, vol. 11.
5. *Taylor W. J.*, J. Chem. Phys., 1948, **16**, 257.
6. *Bueche A. M.*, J. Amer. Chem. Soc., 1949, **71**, 1452.
7. *Eyring H.*, Phys. Rev., 1932, **39**, 746.

[7] Мономер, парахлоростирол, был любезно предоставлен нам химической компанией «Доу». Как показал анализ, он состоял на 99.6 % из параизомера. Приведенные значения дипольных моментов содержат поправку на небольшую примесь хлора, потерянного в процессе полимеризации.

III. ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Статья 1

К ТЕОРИИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

I. ПОНИЖЕНИЕ ТОЧКИ ЗАМЕРЗАНИЯ И РОДСТВЕННЫЕ ЯВЛЕНИЯ[1]

(***Совместно с Э. Хюккелем***)

Поступила в редакцию
27 февраля 1923 г.

§ 1. Введение

Как известно, гипотеза Аррениуса о диссоциации объясняет аномально большие значения осмотического давления, понижения точки замерзания и т. д., наблюдавшиеся для растворов электролитов, существованием свободных ионов и связанным с ним увеличением числа отдельных частиц. Количественная теория основывается на законе идеальных газов, перенесенном Вант-Гоффом на разбавленные растворы для расчета их осмотического давления. Поскольку такое обобщение можно обосновать термодинамически, не может быть сомнений в справедливости этих основных положений.

Однако для конечных концентраций мы получаем меньшие значения для понижения точки замерзания, проводимости и т. д., чем можно было бы ожидать на основе первоначальных соображений при наличии полной диссоциации электролита на отдельные ионы. Пусть, например, P_k есть осмотическое давление, получающееся по классическому закону Вант-Гоффа при полной диссоциации. Тогда фактически наблюдаемое осмотическое давление окажется меньше, так что

$$P = f_0 P_k.$$

Здесь, согласно Бьерруму [1], таким образом введенный «осмотический коэффициент» f_0 должен служить мерой этого отклонения независимо от какой бы то ни было теории, и его можно определить на опыте как функ-

---

[1] Настоящие соображения возникли под влиянием доклада Э. Бауэра о работах Гхоша, прочитанного в здешнем Физическом обществе. Общая точка зрения, лежащая в основе расчета понижения точки замерзания, так же как и проводимости, привела меня среди прочих вещей к предельному закону, где фигурирует квадратный корень из концентрации. Я мог бы сообщить об этом здесь на коллоквиуме в течение зимы 1921 г. В течение зимы 1922 г. с активной помощью моего ассистента д-ра Хюккеля имело место обстоятельное обсуждение результатов и их следствий.

цию концентрации, давления и температуры. Фактически эти наблюдения имеют непосредственное отношение не к осмотическому давлению, а к понижению точки замерзания и повышению точки кипения соответственно. И то и другое можно получить на основе термодинамики с помощью того же самого осмотического коэффициента f_0 из предельных значений, следующих из закона Вант-Гоффа для полной диссоциации.

Самым очевидным предположением, объясняющим существование осмотического коэффициента, является классическое предположение о том, что не все молекулы диссоциированы на ионы, а между диссоциированными и недиссоциированными молекулами поддерживается равновесие, зависящее от полной концентрации, так же как от давления и температуры. Число отдельных свободных частиц, таким образом, переменно, и оно должно быть прямо пропорционально f_0. Количественная теория этой зависимости, в той мере, в какой она касается концентрации, основывается на законе действующих масс Гульдберга—Вааге. Зависимость от температуры и давления константы равновесия, фигурирующей в этом законе, можно, согласно Вант-Гоффу, определить термодинамически. Как показал Планк, все зависимости, включая закон Гульдберга—Вааге, можно обосновать термодинамически.

Поскольку электропроводность определяется исключительно ионами и поскольку, согласно классической теории, число ионов немедленно следует из значения f_0, теория требует выполнения хорошо известного соотношения между зависимостью от концентрации проводимости, с одной стороны, и осмотического давления — с другой.

Большая группа электролитов — сильные кислоты, основания и их соли, совокупно называемые «сильными» электролитами — обнаруживает определенные отклонения от зависимостей, которые дает классическая теория. Подчеркнем специально, что эти отклонения тем заметнее, чем больше разбавлены растворы.[2] Таким образом, в процессе развития классической теории мы пришли к выводу, что, следуя этой теории, можно на основании изучения поведения f_0 сделать только в достаточной мере приблизительное заключение относительно зависимости проводимости от концентрации. Более того, зависимость самого осмотического коэффициента f_0 от концентрации также получается совершенно неправильной. Для сильно разбавленных растворов f_0 стремится к значению 1. Если построить $1 - f_0$ как функцию концентрации c, классическая теория требует для бинарных электролитов, таких как KCl, чтобы эта кривая шла в нуль с конечным наклоном (определяемым константой равновесия K). В общем случае, если молекула электролита распадается на ν ионов, мы получаем из закона действующих масс при низких концентрациях

$$1 - f_0 = \frac{\nu - 1}{\nu} \frac{1}{K} c^{\nu - 1}.$$

Таким образом, в случаях, когда происходит диссоциация более чем на два иона, рассматриваемая кривая должна иметь с осью абсцисс контакт

[2] Относящиеся к этому вопросу данные приводятся Эбертом [2].

еще более высокого порядка. Совокупность таких зависимостей образует закон растворения Оствальда.

Фактически опыты с сильными электролитами обнаруживают совсем иное поведение. Экспериментальная кривая, независимо от числа ионов ν, выходит из нуля под прямым углом к оси абсцисс (ср. рис. 2). Все предлагавшиеся эмпирические интерполяционные формулы пытаются представить это поведение, полагая, что $1 - f_0$ пропорционально дробной степени концентрации (меньшей единицы, такой как 1/2 или 1/3). То же самое утверждение касается экстраполяции проводимости к бесконечным разведениям, которая, согласно Кольраушу, требует для своего описания степени 1/2.

Ясно, что при таких обстоятельствах классическая теория не может оставаться в силе. Наоборот, весь экспериментальный материал отчетливо свидетельствует, что следует отказаться от ее основного исходного положения и что, в частности, равновесие, вычисленное на основе закона Гульдберга—Вааге, не соответствует действительности.

Сазерленд [3] в 1907 г. намеревался построить теорию электролитов в предположении полной диссоциации. В его работе содержалось много хороших идей. Однако первым, кто четко сформулировал эту гипотезу, был Бьеррум [4]. Он ясно высказал и обосновал утверждение, что для сильных электролитов не существует заметного равновесия между диссоциированными и недиссоциированными молекулами, а, наоборот, существуют убедительные свидетельства того, что такие электролиты полностью диссоциированы на ионы вплоть до высоких концентраций. С недиссоциированными молекулами приходится снова иметь дело только при рассмотрении слабых электролитов. Таким образом, следует отказаться от классического объяснения как исключительной причины изменения, например, осмотического коэффициента. В итоге возникает задача найти такой до сих пор пропущенный эффект, который объясняет в отсутствие ассоциации уменьшение f_0 с ростом концентрации ионов.

Недавно под влиянием Бьеррума усилилось впечатление, что рассмотрение электростатических сил, с которыми ионы действуют друг на друга, имеет существенное значение из-за сравнительно огромной величины элементарного заряда и оно-то должно дать искомое объяснение. Классическая теория не обсуждает эти силы, а, наоборот, рассматривает ионы как совершенно независимые частицы. Предполагаемая новая теория взаимодействия должна быть в некоторых отношениях аналогична обобщению Ван-дер-Ваальса закона идеальных газов на случай реальных газов. Однако она должна оперировать совсем иными величинами, поскольку электростатические силы между ионами убывают лишь как квадрат расстояния и, таким образом, существенно отличаются от межмолекулярных сил, убывающих с расстоянием гораздо быстрее.

Используя такие соображения, Милнер [5] вычислил осмотический коэффициент. Его расчет в общих чертах не вызывает возражений, но он ведет к математическим трудностям, не преодоленным полностью, а его конечный результат выражается только с помощью кривой, заданной графически и описывающей зависимость $1 - f_0$ от концентрации. Ниже

мы увидим, что сопоставление с экспериментом, проделанное Милнером, предполагает, что его приближение годится для слишком высоких концентраций, для которых фактически уже играют важную роль индивидуальные свойства ионов, не учтенные Милнером. Несмотря на это было бы несправедливо игнорировать расчеты Милнера в пользу более недавних вычислений Гхоша [6], посвященных тому же вопросу. Ниже мы объясним, почему мы не можем согласиться с расчетами Гхоша ни применительно к проводимости, ни при их применении к осмотическому давлению, хотя последнее и представляется более прозрачным. Мы должны будем даже полностью отказаться от его расчетов электростатической энергии ионизованного электролита — основы всех его дальнейших вычислений.

Обстоятельства, которые надо принимать во внимание при расчете проводимости и осмотического коэффициента, очень похожи. Здесь также теория должна попытаться осмыслить влияние электростатического взаимодействия ионов на их подвижность. Попытка в этом направлении была ранее предпринята Герцем [7]. Он заимствует методы кинетической теории газов и фактически находит взаимное торможение ионов. Однако нам кажется, что перенесение этого метода и, в частности, использование такого понятия, как длина свободного пробега, фигурирующего в теории разряженных газов, для случая свободных ионов, окруженных молекулами растворителя, не представляется очень надежным. Фактически конечный результат, полученный Герцем для малых концентраций, нельзя примирить с экспериментальными фактами.

В этой первой заметке мы ограничимся рассмотрением «осмотического коэффициента f_0» и аналогичного «коэффициента активности f_a», использовавшихся Бьеррумом [1, 8] и имеющих большое значение. Даже для таких (слабых) электролитов, где имеется заметное число недиссоциированных молекул, равновесие не определяется просто формулой Гульдберга—Вааге в своем классическом виде

$$c_1^{\mu_1} c_2^{\mu_2} \ldots c_n^{\mu_n} = K$$

(c_1, c_2, ..., c_n — концентрации, K — константа равновесия). Наоборот, из-за наличия электростатических сил взаимодействия между ионами нужно вместо K писать $f_a K$, вводя, таким образом, коэффициент активности f_a.[3] Так же как и f_0, этот коэффициент зависит от концентрации ионов. Хотя, согласно Бьерруму, между f_a и f_0 имеется соотношение, которое можно получить термодинамически, от концентрации они зависят поразному.

Детальное рассмотрение проводимости будет отложено до последующей статьи.[a] Такое разбиение представляется оправданным, поскольку определение f_0 и f_a требует рассмотрения только обратимых процессов, в то

[3] Введенный здесь коэффициент активности f_a не вполне тождествен использованному Бьеррумом. Бьеррум представляет наш коэффициент в виде произведения нескольких коэффициентов, каждый из которых связан с отдельным типом ионов (см. § 8).

время как расчет подвижностей заставляет рассматривать существенно необратимые процессы, которые не имеют непосредственно связи с основными законами термодинамики.

§ 2. Основные положения теории

Как мы знаем из термодинамики, свойства системы полностью известны, если задан один из ее многих возможных термодинамических потенциалов как функция должным образом выбранных переменных. С учетом формы, которую имеют члены, описывающие электрическое взаимодействие, мы выбираем в качестве основной функции величину [4]

$$G = S - \frac{1}{T} U$$

(S — энтропия, U — энергия, T — абсолютная температура). В качестве переменных в этом случае (помимо концентрации) мы имеем, естественно, объем и температуру, поскольку

$$dG = \frac{p}{T}\,dV + \frac{U}{T^2}\,dT. \tag{1}$$

Нижеследующий расчет отличается от классического учетом электрического взаимодействия ионов. Соответственно мы делим U на две части: классическую U_k и дополнительную электрическую энергию U_e:

$$U = U_k + U_e.$$

Если учесть, что в силу (1)

$$T^2 \frac{\partial G}{\partial T} = U, \tag{2}$$

и разделить потенциал G также на две части

$$G = G_k + G_e,$$

мы найдем, что, согласно (2),

$$G_e = \int \frac{U_e}{T^2}\,dT. \tag{3}$$

Наша основная задача — определить электрическую энергию U_e ионного раствора. Для практических расчетов, однако, потенциал G не столь удобен, как функция

$$\Phi = S - \frac{1}{T}(T + pV), \tag{4}$$

[4] Потенциал G отличается от свободной энергии Гельмгольца $F = U - TS$ только множителем $-1/T$. Это различие вообще несущественно; мы определяем потенциал G так, как в тексте, чтобы иметь непосредственную связь с термодинамикой Планка.

которую предпочитал и Планк. Как видно из выражения для ее дифференциала, следующего из определения

$$d\Phi = -\frac{V}{p}dp + (U + pV)\frac{dT}{T^2}, \tag{4'}$$

собственными переменными для потенциала Ф являются давление и температура и, поскольку подавляющее большинство опытов производится при постоянном давлении (а не при постоянном объеме), потенциал Ф оказывается предпочтительнее. Сравнение (4) и (1) дает

$$\Phi = G - \frac{1}{T}pV. \tag{5}$$

Если, в соответствии со сказанным выше, G известно, остается найти добавочный член — pV/T как функцию p и T и прибавить его. С учетом (1) мы можем получить, что

$$\frac{p}{T} = \frac{\partial G}{\partial V} = \frac{\partial G_k}{\partial V} + \frac{\partial G_e}{\partial V}. \tag{6}$$

Таким образом, мы нашли уравнение состояния, связывающее давление, объем и температуру ионных растворов. Его можно интерпретировать, полагая, что вследствие электрического взаимодействия ионов к внешнему давлению p добавляется дополнительное электрическое давление p_e, которое следует вычислять по формуле

$$p_e = -\frac{\partial G_e}{\partial V}. \tag{6'}$$

Ниже нам представится случай[5] определить заодно это электрическое давление p_e: оно равно приблизительно 20 ат для водного раствора такой соли, как, например, KCl, при концентрации 1 моль/л. Строго говоря, некорректно пользоваться классическим выражением для V (как функции p и T) без учета электрического влияния ионов, поскольку давление p_e вызывает также и изменение объема. Но из-за малой сжимаемости воды, благодаря которой относительное изменение объема составляет 0.001 при давлении в 20 ат, электрической добавкой к V (как функции p и T) для большинства приложений можно пренебречь. В свете этих замечаний мы разделим и Ф на классическую часть и добавочную электрическую часть:

$$\Phi = \Phi_k + \Phi_e \tag{7}$$

и можем положить, согласно (3),

$$\Phi_e = G_e = \int \frac{U_e}{T^2}dT. \tag{7'}$$

---

[5] Ср. с примечанием на с. 179.

Согласно Планку, классическая часть Φ_k имеет вид

$$\Phi_k = \sum_{i=0}^{s} N_i (\varphi_i - k \ln c_i), \tag{7''}$$

где

$$N_0,\ N_1,\ \dots,\ N_i,\ \dots,\ N_s$$

обозначают числа частиц различных сортов в растворе, а N_0 относится к растворителю.[6] Далее, термодинамический потенциал, отнесенный к отдельной частице, равен

$$\varphi_i = s_i - \frac{1}{T}(u_i + pv_i).$$

Эта величина не зависит от концентрации; k здесь обозначает постоянную Больцмана, $k = 1.346 \cdot 10^{-16}$ эрг, а c_i — концентрации частиц i-го типа, так что

$$c_i = \frac{N_i}{N_0 + N_1 + \dots + N_i + \dots + N_s}.$$

Из этого выражения следует соотношение

$$\sum_{i=0}^{s} c_i = 1.$$

Закончив это термодинамическое введение, переходим к обсуждению нашей главной задачи — вычислению электрической энергии U_e.

На первый взгляд кажется, что эту энергию можно вычислить непосредственно следующим образом. Пусть в растворителе с диэлектрической постоянной D помещены на расстоянии r два электрических заряда, равные соответственно ε и $-\varepsilon$, так что потенциальная энергия их взаимодействия равна

$$-\frac{1}{D}\frac{\varepsilon^2}{r}.$$

Для простоты при этих общих рассуждениях мы будем иметь в виду бинарный электролит, такой же, как, например, KCl, который полностью расщепляется на ионы, так что в объеме V имеется $N_1 = N$ ионов калия с зарядом ε и равное число $N_2 = N$ ионов хлора с зарядом $-\varepsilon$. Тогда можно себе представить, что среднее расстояние r, возникающее при расчете энергии, равно среднему расстоянию между ионами, а поскольку объем, приходящийся на один ион, равен $V/2N$, мы пишем

$$r = \left(\frac{V}{2N}\right)^{1/3}.$$

---

[6] Наше соотношение отличается от данного Планком, поскольку мы пользуемся не числами молей, а числами истинных частиц, что удобнее для последующего рассмотрения. Это соответствует появлению постоянной Больцмана k вместо газовой постоянной R. Существенное отличие от результата Планка, разумеется, не связано с этим обстоятельством.

Используя это значение для r, можно оценить электрическую энергию раствора как

$$U_e = -N \frac{\varepsilon^2}{D} \left(\frac{2N}{V}\right)^{1/3}.$$

Фактически Гхош [6] действовал в этом духе. Это соображение, однако, принципиально неправильно, и полная теория, основанная на нем (для которой в действительности характерно введение кубического корня из концентрации), должна быть отвергнута.

Отрицательная электрическая энергия ионного раствора связана с тем фактом, что, рассматривая любой ион, мы обнаружим в среднем в его окружении больше ионов противоположного, чем того же, знака — непосредственный результат действия электростатических сил между ионами. Здесь есть некоторое сходство со случаем кристаллов, таких как NaCl, KCl и т. д., в которых, согласно исследованиям Брэгга, каждый атом, также присутствующий в ионизованном виде, имеет в качестве ближайших соседей ионы противоположного знака. Хотя для оценки электростатической энергии кристалла правильно подставлять расстояние между двумя соседними различными атомами (в соответствии с точным расчетом Борна), было бы ошибочно переоценить эту аналогию и использовать то же самое среднее расстояние $(V/2N)^{1/3}$ в случае растворов. На самом деле основную роль для определения энергии здесь играет совсем другая длина, поскольку теперь ионы движутся свободно и, следовательно, искомая длина может возникнуть только при оценке вероятного периода времени, которое проводят одноименные и разноименные ионы в одном и том же элементе объема вблизи данного иона. Уже из одного этого следует, что при расчете U_e существенно учитывать тепловое движение. На основании размерностных соображений мы можем заключить лишь следующее. Полагаем, что при больших разведениях размеры ионов не следует принимать во внимание,[7] тогда одна из энергий дается выражением, приведенным выше:

$$\frac{\varepsilon^2}{D} \left(\frac{2N}{V}\right)^{1/3}.$$

Столь же важна и другая энергия — энергия теплового движения, мерой которой служит kT. Таким образом, нужно ожидать, что выражение для U_e имеет следующий вид:

$$U_e = -N \frac{\varepsilon^2}{D} \left(\frac{2N}{V}\right)^{1/3} f\left[\frac{\varepsilon^2}{D} \left(\frac{2N}{V}\right)^{1/3} \Big/ kT\right], \tag{8}$$

где f — функция отношения этих двух энергий, относительно которой a priori ничего нельзя сказать.[8]

---

[7] Ниже мы покажем, что фактически это предположение выполняется.

[8] Соображения Клейна, приведенные в статье [9], написанной в честь 60-летия со дня рождения Аррениуса, находятся в согласии с этими рассуждениями, основанными на размерностном анализе.

Рассмотрение предельного случая высоких температур приводит к таким же заключениям. Если энергия теплового движения велика и если выбрать элемент объема вблизи рассматриваемого иона, вероятность обнаружить в нем одноименный ион равна вероятности обнаружить разноименный. В пределе высоких температур U_e должна исчезнуть, т. е. выражение для U_e включает T как существенный параметр также и для промежуточных температур.

§ 3. Вычисление электрической энергии ионного раствора одно-одновалентной соли[6]

Пусть в объеме V имеется N молекул одно-одновалентной соли (например, KCl), диссоциированных на ионы; абсолютное значение заряда иона есть ε ($4.77 \cdot 10^{-10}$ электростатических единиц), диэлектрическая постоянная растворителя есть D. Рассмотрим один из этих ионов с зарядом $+\varepsilon$ и попробуем определить его потенциальную энергию u по отношению к окружающим ионам. Прямой расчет, предпринятый Милнером, который рассматривает каждое возможное расположение ионов, фигурирующее в расчете, с вероятностью, соответствующей принципу Больцмана, оказывается математически слишком сложным. Поэтому мы заменим его другим рассмотрением, которое с самого начала имеет целью вычислить средний электрический потенциал ионов.

В точке P вблизи выделенного иона среднее по времени значение электрического потенциала будет ψ, работа по перенесению положительного иона в эту точку есть $+\varepsilon\psi$, для отрицательного же иона эта работа равна $-\varepsilon\psi$. Стало быть, согласно принципу Больцмана, мы найдем в элементе объема $\mathrm{d}V$ вблизи этой точки в среднем по времени

$$n \exp(-\varepsilon\psi/\mathrm{k}T)\, \mathrm{d}V$$

положительных и

$$n \exp(+\varepsilon\psi/\mathrm{k}T)\, \mathrm{d}V$$

отрицательных ионов, где $n = N/V$. Фактически в пределе при $T = \infty$ распределение ионов должно стать однородным, так что экспоненциальный множитель должен стать равным N/V, т. е. числу ионов одного сорта в кубическом сантиметре раствора. Но эти утверждения пока ничего не дают, поскольку мы еще не знаем потенциала ψ в точке P. Однако этот потенциал должен удовлетворять уравнению Пуассона

$$\Delta\psi = -\frac{4\pi}{D}\rho,$$

если электричество распределено с плотностью ρ в среде с диэлектрической постоянной D. С другой стороны, согласно сказанному выше,

$$\rho = n\varepsilon\left[\exp\left(-\frac{\varepsilon\psi}{kT}\right) - \exp\left(\frac{\varepsilon\psi}{kT}\right)\right] = -2n\varepsilon\,\mathrm{sh}\frac{\varepsilon\psi}{kT}, \tag{9}$$

так что ψ можно определить, решая уравнение

$$\Delta\psi = \frac{8\pi n\varepsilon}{D} \operatorname{sh} \frac{\varepsilon\psi}{kT}. \tag{10}$$

Чем больше расстояние до выделенного иона, тем меньше потенциал ψ. Поэтому для больших расстояний мы можем заменить с достаточной точностью sh $(\varepsilon\psi/kT)$ на $\varepsilon\psi/kT$. Если это сделать,[в] уравнение (10) приобретает гораздо более простой вид:[9]

$$\Delta\psi = \frac{8\pi n\varepsilon}{DkT}\,\psi. \tag{10'}$$

В этом уравнении множитель при ψ в правой части имеет размерность обратного квадрата длины. Положим

$$\varkappa^2 = 8\pi n\varepsilon^2/DkT, \tag{11}$$

так что $\varkappa$ имеет размерность обратной длины, и уравнение (10) принимает вид

$$\Delta\psi = \varkappa^2\psi. \tag{12}$$

Введенная таким образом длина

$$\frac{1}{\varkappa} = \sqrt{\frac{DkT}{8\pi n\varepsilon^2}}$$

есть существенная величина в нашей теории; она заменяет среднее расстояние между ионами отвергнутой нами теории Гхоша. Если подставить в это выражение численные значения (см. ниже) и измерять концентрацию, как обычно, в молях на литр раствора, то, обозначая ее через γ, мы получим

$$\frac{1}{\varkappa} = \frac{1}{\sqrt{\gamma}}\,3.06\cdot10^{-8}\ \text{см}$$

для воды при 0 °С. Характеристическая длина достигает, следовательно, молекулярных размеров для концентрации $\gamma = 1$ (1 моль/л).

Теперь мы прервем изложение, чтобы выяснить физический смысл характеристической длины.

Если ввести в раствор электролита электрод с потенциалом 0, поверхность электрода будет иметь с раствором разность потенциалов ψ. Переход от значения ψ к 0 будет иметь место в слое конечной толщины, размер которого и дан выше. Обозначив через z координату, перпендикулярную поверхности электрода, мы получаем, решив уравнение (12):

$$\psi = \Psi e^{-\varkappa z}.$$

---

[9] Мы исследовали также роль следующих членов разложения и установили, что их влияние на конечный результат довольно мало, однако для краткости этот результат здесь не приводится.

Поскольку правая часть уравнения (12), как явствует из уравнения Пуассона, равна $-4\pi\rho/D$, плотность заряда, связанная с данным потенциалом, равна

$$\rho = -\frac{1}{4\pi} D\varkappa^2 \Psi e^{-\varkappa z}.$$

Согласно этой формуле, $1/\varkappa$ измеряет длину, на которой плотность заряда в ионной атмосфере убывает в e раз. Наша характерная длина есть мера толщины ионной атмосферы (т. е. известного двойного слоя Гельмгольца). Согласно (11), она зависит от концентрации, температуры и диэлектрической постоянной растворителя.[10]

Выяснив физический смысл $1/\varkappa$, применим уравнение (12), чтобы определить распределение потенциала и плотности вблизи выделенного иона с зарядом $+\varepsilon$. Обозначим расстояние до этого иона через r и введем пространственные полярные координаты в уравнении (12). Тогда это уравнение примет вид

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\psi}{dr}\right) = \varkappa^2\psi. \qquad (12')$$

Его общее решение есть

$$\psi = A\frac{1}{r}e^{-\varkappa r} + A'\frac{1}{r}e^{\varkappa r}. \qquad (13)$$

Поскольку ψ на бесконечности обращается в нуль, A' должно быть равно нулю, постоянную же A следует определить из условий вблизи иона. Это определение мы проделаем в два шага, а) и б), считая для а), что размер иона не играет роли, а в б) учитывая этот размер. Тогда рассмотрение случая а) даст предельный закон для больших разведений, тогда как б) будет касаться необходимых изменений, которые потребуются, чтобы применить этот предельный закон для больших концентраций.

а) Диаметр иона пренебрежимо мал.

Потенциал отдельного точечного заряда ε в среде с диэлектрической постоянной D (в отсутствие других ионов) должен был бы быть

$$\psi = \frac{\varepsilon}{D}\frac{1}{r}.$$

Наш потенциал (13) должен согласоваться с этим выражением на бесконечно малых расстояниях, так что мы должны положить

$$A = \varepsilon/D,$$

и искомый потенциал принимает вид

$$\psi = \frac{\varepsilon}{D}\frac{1}{r}e^{-\varkappa r} = \frac{\varepsilon}{D}\frac{1}{r} - \frac{\varepsilon}{D}\frac{1}{r}\left(1 - e^{-\varkappa r}\right). \qquad (14)$$

[10] Впоследствии было установлено соответствие приведенных выше результатов по двойному слою с расчетами Гуя [10] по теории капиллярного электрометра. Стоит, пожалуй, отметить, что неупрощенное уравнение (10) имеет для этого случая простое решение.

Мы представили потенциал в виде суммы двух слагаемых. Первое из них представляет потенциал, не возмущенный окружающими ионами, а второе — потенциал, обусловленный ионной атмосферой. Для малых значений r величина последнего равна

$$-\frac{\varepsilon}{D}\varkappa,$$

так что потенциальная энергия u выделенного иона $+\varepsilon$ по отношению к своему окружению есть [11]

$$u = -\frac{\varepsilon^2}{D}\varkappa. \tag{15}$$

Если имеется много зарядов e_i и если потенциал в месте расположения каждого заряда есть ψ_i, тогда, согласно законам электростатики, полная потенциальная энергия есть

$$U_e = \frac{1}{2}\sum e_i\psi_i.$$

В нашем случае, когда имеется N положительных ионов, каждый из которых имеет разность потенциалов $-\varepsilon\varkappa/D$ относительно своего окружения, а также N отрицательных ионов с разностью потенциалов $+\varepsilon\varkappa D$, искомая потенциальная энергия[12] равна

$$U_e = \frac{N\varepsilon}{2}\left(-\frac{\varepsilon\varkappa}{D}\right) - \frac{Ne}{2}\left(+\frac{\varepsilon\varkappa}{D}\right) = -\frac{B\varepsilon^2\varkappa}{D}. \tag{16}$$

Поскольку зависимость $\varkappa$ от концентрации дается соотношением (11), потенциальная энергия ионного раствора пропорциональна квадратному корню из концентрации, а не кубическому корню, как следовало из теории Гхоша.

б) Конечный диаметр иона.

Выше мы отмечали, что характеристическая длина $1/\varkappa$ достигает молекулярных размеров для концентраций в 1 моль/л. Следовательно, при таких концентрациях недопустимо заменять ион конечного молекулярного размера точечным зарядом, как было сделано в пункте а). Детальное введение понятия расстояния, на которое сближаются друг с другом ионы, — не в духе нашего расчета, основанного на уравнении

---

[11] Кроме графического результата, о котором шла речь во введении, статья Милнера содержит примечание [5, с. 575], в котором для случая, рассмотренного выше в тексте, имеет место в наших обозначениях следующая формула:

$$u = -(\pi/2)^{1/2}\varkappa\varepsilon^2/D.$$

Вывод этой формулы отсутствует. Она отличается от наших результатов множителем $(\pi/2)^{1/2}$.

[12] Поскольку нас интересует только взаимная потенциальная энергия, мы должны взять в качестве ψ_i не значение полного потенциала, а только часть, связанную с окружающими зарядами, всегда вычисляемую в той точке, в которой расположен заряд e_i.

Пуассона. Мы в дальнейшем будем представлять себе ионы как сферы радиуса a, внутренность которых будет рассматриваться как среда с диэлектрической постоянной D, а центры которых совпадают с положениями точечных зарядов $+\varepsilon$ или $-\varepsilon$. Тогда величина a, очевидно, измеряет не радиус иона, а длину, равную среднему расстоянию, на которое окружающие ионы — положительные и отрицательные — могут сблизиться с данным. Соответственно нужно ожидать, что, например, для положительных и отрицательных ионов одинакового размера a будет порядка диаметра иона. Вообще диаметр иона не следует считать равным его фактическому диаметру, поскольку в силу существования гидратации скорее всего нужно представлять себе дело так, что ион окружен тесно связанным с ним слоем молекул воды. Очевидно, не следует ожидать, что описанное схематическое рассмотрение, основанное на введении такой длины a, есть что-то большее, чем грубое приближение. Обсуждение практически интересных случаев (см. ниже) покажет, что реально это приближение довольно хорошее.

Как и выше, запишем потенциал, окружающий данный ион, в виде

$$\psi = A\frac{1}{r}e^{-\varkappa r}, \tag{17}$$

где, однако, постоянную A теперь следует определять иначе. Согласно нашему предположению, мы должны записать для внутренности ионной сферы (для положительного иона)

$$\psi = \frac{\varepsilon}{D}\frac{1}{r} + B. \tag{17'}$$

Постоянные A и B нужно определить из граничных условий на поверхности сферы. На ней, т. е. при $r = a$, должны быть непрерывны как потенциал ψ, так и напряженность поля $-d\psi/dr$. Отсюда следует, что

$$\begin{aligned} A\frac{1}{a}e^{-\varkappa a} &= \frac{\varepsilon}{D}\frac{1}{a} + B, \\ Ae^{-\varkappa a}\frac{1+\varkappa a}{a^2} &= \frac{\varepsilon}{D}\frac{1}{a^2}. \end{aligned} \tag{18}$$

А значит,

$$A = \frac{\varepsilon}{D}\frac{e^{\varkappa a}}{1+\varkappa a}, \quad B = -\frac{\varepsilon\varkappa}{D}\frac{1}{1+\varkappa a}. \tag{18'}$$

Величина B — это потенциал, создаваемый ионной атмосферой в центре ионной сферы, через него выражается потенциальная энергия положительного иона относительно своего окружения

$$u = -\frac{\varepsilon^2\varkappa}{D}\frac{1}{1+\varkappa a}. \tag{19}$$

Как показывает сравнение с (15), влияние конечного размера иона проявляется только во множителе $1/(1+\varkappa a)$. Для низких концентраций

(малые n) $\varkappa$ также мало, согласно соотношению (11), и энергия стремится к значению, приведенному выше для бесконечно малых ионов. Однако для высоких концентраций (n велико) u постепенно приближается к величине

$$-\varepsilon^2/Da,$$

так что наша характеристическая длина $1/\varkappa$ постепенно теряет свое значение в пользу новой длины a, характеризующей размер иона.

С помощью соотношений (19) мы получаем, как и в пункте а), следующее выражение для полной электрической энергии ионного раствора:

$$U_e = -\frac{N}{2}\frac{e^2\varkappa}{D}\left(\frac{1}{1+\varkappa a_1}+\frac{1}{1+\varkappa a_2}\right). \tag{20}$$

Здесь считается, что положительные ионы характеризуются радиусом a_1, а отрицательные ионы — другим радиусом, a_2. Мы могли бы воспользоваться непосредственно соотношениями (16) или (20) для определения термодинамических функций, в соответствии со сказанным в § 2. Однако сначала мы получим выражение для энергии, соответствующее формуле (20) для любого ионного раствора, отказавшись от ограничения одно-одновалентными солями, введенного ради краткости.

§ 4. Потенциальная энергия произвольного ионного раствора

Пусть в растворе имеется $N_1, \ldots, N_i, \ldots, N_s$ различных ионов с зарядами $z_1, \ldots, z_i, \ldots, z_s$ такими, что целые числа $z_1, \ldots, z_i, \ldots, z_s$ измеряют валентности и могут принимать как положительные, так и отрицательные значения. Поскольку полный заряд равен нулю, должно выполняться условие

$$\sum N_i z_i = 0.$$

Кроме полных чисел N_i, введем также числа ионов в кубическом сантиметре $n_1, \ldots, n_i, \ldots, n_s$.

Опять-таки можно рассмотреть какой-нибудь ион и определить потенциал его окружения из уравнения Пуассона

$$\Delta\psi = -\frac{4\pi}{D}\rho.$$

Согласно принципу Больцмана, плотность ионов i-типа равна

$$n_i \exp\left(-z_i\frac{\varepsilon\psi}{kT}\right),$$

так что

$$\rho = \varepsilon\sum n_i z_i \exp\left(-z_i\frac{\varepsilon\psi}{kT}\right),$$

и основное уравнение принимает вид

$$\Delta\psi = -\frac{4\pi\varepsilon}{D}\sum n_j z_i \exp\left(-z_i\frac{\varepsilon\psi}{kT}\right). \tag{21}$$

Если, как и в предыдущем разделе, разложить экспоненциальную функцию, в качестве основного уравнения вместо (21) мы будем иметь

$$\Delta\psi = \frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT} \sum n_i z_i^2 \psi, \tag{21'}$$

поскольку в силу условия

$$\sum n_i z_i = 0$$

первый член разложения обратится в нуль. Таким образом, в общем случае квадрат нашей характеристической длины $1/\varkappa^2$ определяется выражением [13]

$$\varkappa^2 = \frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT} \sum n_i z_i^2, \tag{22}$$

в то время как уравнение для потенциала сохраняет прежнюю форму.

Опять-таки нужно определить потенциал ψ в окрестности некоторого выделенного иона. В соответствии со сказанным в предыдущем разделе, поле вне иона получается равным

$$\psi = A \frac{1}{r} e^{-\varkappa r}.$$

Если заряд иона есть $z_i\varepsilon$ и считается, что расстояние, на которое к нему можно приблизиться, есть a_i, то внутри ионной сферы мы имеем

$$\psi = \frac{z_i\varepsilon}{D} \frac{1}{r} + B,$$

в то время как постоянные A и B оказываются равными:

$$A = \frac{z_i\varepsilon}{D} \frac{1}{1+\varkappa a_i} e^{\varkappa a_i}, \quad B = -\frac{z_i\varepsilon\varkappa}{D} \frac{1}{1+\varkappa a_i}.$$

Приведенное значение B соответствует потенциальной энергии данного иона относительно его ионной атмосферы, равной

$$u = -\frac{z_i^2\varepsilon^2\varkappa}{D} \frac{1}{1+\varkappa a_i},$$

в то время как полная электрическая энергия ионного раствора, как легко видеть, принимает следующее значение:

$$U_e = -\sum \frac{1}{2} N_i z_i^2 \frac{e^2\varkappa}{D} \frac{1}{1+\varkappa a_i}. \tag{23}$$

Обратная длина $\varkappa$ в общем случае дается соотношением (22).[14]

[13] Поскольку для одно-одновалентных солей $n_1 = n_2 = n$, $z_1 = -z_2 = 1$, общее выражение (22) согласуется с полученным для этого частного случая (ср. (11)).

[14] Из выражения для U_e непосредственно получается теплота растворения. Мы убедились, что теоретическое значение согласуется с данными опытов.

§ 5. Добавочный электрический член в термодинамическом потенциале

В § 2 мы пришли к выводу, что возникающий из-за взаимодействия ионов добавочный член в термодинамическом потенциале

$$G = S - \frac{1}{T} U$$

следует находить из соотношения

$$G_e = \int U_e \frac{dT}{T^2}.$$

Чтобы рассмотреть общий случай, возьмем выражение (23) для U_ε, причем при интегрировании его нужно будет учесть, что, согласно (22), обратная длина в нем зависит от температуры. Расчет станет нагляднее, если сначала на основании (22) написать

$$2\varkappa\, d\varkappa = -\frac{4\pi\varepsilon^2}{Dk} \sum n_i z_i^2 \frac{dT}{T^2},$$

где D считается не зависящим от температуры,[15] а затем выбрать в качестве переменной интегрирования не T, а $\varkappa$. Это дает

$$G_e = k \sum N_i z_i^2 \int \frac{\varkappa^2\, d\varkappa}{1 + \varkappa a_i} \Big/ 4\pi \sum_i n_i z_i^2. \tag{24}$$

Вводя сокращение

$$\varkappa a_i = x_i, \tag{25}$$

мы находим

$$\int^{\varkappa} \frac{\varkappa^2\, d\varkappa}{1 + \varkappa a_i} = \frac{1}{a_i^3} \int^{x_i} \frac{u^2\, du}{1 + u} =$$

$$= \frac{1}{a_i^3} \left[\text{const} + \ln(1 + x_i) - 2(1 + x_i) + \frac{1}{2}(1 + x_i)^2 \right].$$

Постоянную интегрирования нужно определить из условия, чтобы в пределе бесконечного разведения электрическая добавка к полному потенциалу, G_e, обратилась в нуль. Поскольку в силу (22) $\varkappa$ пропорционально

$$\left(\sum n_i z_i^2\right)^{1/2},$$

$\varkappa = 0$ соответствует бесконечному разведению. Следовательно, постоянную в скобках надо определить так, чтобы для $x_i = 0$ выражение в скобках тоже обратилось в нуль. Поскольку в этом пределе величина

---

[15] На самом деле прямая кинетическая теория осмотического давления, опубликованная в другом журнале (Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas et de la Belgique), доказывает справедливость окончательного выражения для G_e, независимо от этого пред-

$$\ln(1+x_i) - 2(1+x_i) + \frac{1}{2}(1+x_i)^2$$

принимает значение —3/2, наша постоянная равна 3/2. Тогда

$$\int \frac{\varkappa^2\, d\varkappa}{1+\varkappa a} = \frac{1}{a_i^3}\left[\frac{3}{2} + \ln(1+x_i) - 2(1+x_i) + \frac{1}{2}(1+x_i)^2\right]$$

и

$$G_e = \frac{k}{4\pi \sum n_i z_i^2} \sum \frac{N_i z_i^2}{a_i^3}\left[\frac{3}{2} + \ln(1+x_i) - 2(1+x_i) + \frac{1}{2}(1+x_i)^2\right]. \tag{26}$$

Функция в скобках, будучи разложена по степеням x_i, принимает вид

$$\frac{3}{2} + \ln(1+x_i) - 2(1+x_i) + \frac{1}{2}(1+x_i)^2 =$$

$$= \frac{1}{3}x_1^3 - \frac{1}{4}x_i^4 + \frac{1}{5}x_i^5 - \frac{1}{6}x_i^6 + \dots$$

Если ввести сокращенное обозначение

$$\chi_i = \chi(x_i)\frac{3}{x_i^3}\left[\frac{3}{2} + \ln(1+x_i) - 2(1+x_i) - \frac{1}{2}(1+x_i)^2\right], \tag{27}$$

χ для малых концентраций будет стремиться к единице и может быть представлено в виде следующего разложения:

$$\chi_i = 1 - \frac{3}{4}x_i + \frac{3}{5}x_i^2 - \dots \tag{27'}$$

Вводя такую функцию и принимая во внимание выражение (22) для $\varkappa^2$, мы можем представить добавку к термодинамическому потенциалу в виде [16]

$$G_e = \sum N_i \frac{z_i^2 \varepsilon^2}{DT}\frac{\varkappa}{3}\chi_i, \tag{28}$$

где для ясности мы повторим в явном виде выражение (22) для $\varkappa$:

$$\varkappa^2 = \frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT}\sum n_i z_i^2.$$

Следовательно, при малых концентрациях с каждым ионом связан вклад в G_e, пропорциональный $\varkappa$, т. е. квадратному корню из концентра-

положения. По поводу обсуждения термодинамического расчета можно сослаться на работу [11].

[16] Из этой формулы следует выражение (6′) для добавочного электрического давления p_e, о котором шла речь в § 2. Приведенное там численное значение и вычислялось таким путем.

ции. Если пренебречь конечными размерами иона, то, согласно (27) и (25), χ_i все время будет равно единице, и это будет иметь место для всех концентраций. Тогда вся зависимость от размера ионов, учитывающая их индивидуальные свойства, дается функцией χ, определяемой выражением (27) или (27′). Однако в пределе больших разведений эта зависимость исчезает и ионы различаются, только если у них разные валентности.

§ 6. Осмотическое давление, понижение давления пара, понижение точки замерзания, повышение точки кипения

В соответствии с обсуждением в § 2 и с учетом соотношений (7), (7′) и (7″), термодинамическая функция Φ раствора дается выражением

$$\Phi = \sum_{i=0}^{s} N_i(\varphi_i - k\ln c_i) + \sum_{i=1}^{s} N_i \frac{z_i^2\varepsilon^2}{3D}\frac{\varkappa}{T}\chi_i. \tag{29}$$

Здесь добавочный электрический член в Φ определяется формулой (28), где

$$\chi_i = \chi(x_i) = \chi(\varkappa a_i),$$

функция χ определяется выражением (27) и, как объяснено в предыдущем параграфе, стремится к единице в пределе бесконечно малых концентраций; $\varkappa$ — это наша характерная обратная длина, которая определяется выражением (22):

$$\varkappa^2 = \frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT}\sum_i{}' n_i z_i^2.$$

Все явления, перечисленные в заголовке параграфа, можно получить с помощью метода, изложенного в «Учебнике термодинамики» Планка, — дифференцируя выражение (29). Условие для перехода в равновесии δN_0 молекул растворенного вещества из раствора в соответствующую другую фазу есть, как хорошо известно,

$$\delta\Phi + \delta\Phi' = 0,$$

где Φ' обозначает термодинамический потенциал этой другой фазы. Положим

$$\Phi' = N_0'\varphi_0'. \tag{30}$$

Мы хотим произвести расчет для случая равновесия между раствором и замерзшим растворителем с учетом того факта, что для понижения точки замерзания как функции концентрации существуют наиболее многочисленные и надежные измерения. Пусть N_0 изменяется на величину δN_0, а N_0' — на $\delta N_0'$. Тогда мы сразу получаем

$$\delta(\Phi+\Phi')=\varphi_0'\delta N_0'+(\varphi_0-k\ln c_0)\,\delta N_0+$$
$$+\sum_{i=1}^{s}N_i\frac{z_i^2\varepsilon^2}{3DT}\frac{d(\varkappa\chi_i)}{d\varkappa}\frac{\partial\varkappa}{\partial N_0}\,\delta N_0, \qquad (31)$$

поскольку, как легко видеть, величина

$$\sum_{i=0}^{s}N_i\delta\ln c_i=\sum_{i=1}^{s}N_i\frac{\partial}{\partial N_0}\ln c_i\delta N_0$$

равна нулю.

Так как

$$\delta N_0'=-\delta N_0,$$

условие равновесия принимает вид

$$\varphi_0'-\varphi_0=-k\ln c_0+\sum_{i=1}^{s}N_i\frac{z_i^2\varepsilon^2}{3DT}\frac{d(\varkappa\chi_i)}{d\varkappa}\frac{\partial\varkappa}{\partial N_0}. \qquad (32)$$

В таком виде его можно применить для всех явлений, перечисленных в заголовке. Оно представляет собой соотношение между давлением, температурой и концентрациями.

В определении $\varkappa$ $n_i=N_i/V$ обозначает число ионов i-го типа в единице объема и, как в рассмотрении Планка, метод основывается на линейном соотношении для объема:

$$V=\sum_{i=0}^{s}n_iv_i=n_0v_0+\sum_{i=1}^{s}n_iv_i.$$

Согласно (22),

$$2\varkappa\frac{\partial\varkappa}{\partial N_0}=-\frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT}\sum z_i^2\frac{N_iv_0}{V^2}=-\frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT}\frac{v_0}{V^2}\sum n_iz_i^2.$$

Опять, используя определение $\varkappa$, мы получаем

$$\frac{\partial\varkappa}{\partial N_0}=-\frac{\varkappa}{2}\frac{v_0}{V},$$

и наше условие равновесия принимает вид

$$\varphi_0-\varphi_0'=k\ln c_0+v_0\sum_{i=1}^{s}n_i\frac{z_i^2\varepsilon^2}{6DT}\varkappa\frac{d(\varkappa\chi_i)}{d\varkappa}. \qquad (32')$$

Функцию концентрации $d(\varkappa\chi_i)/d\varkappa$, характеризующую рассматриваемые явления, легко можно вычислить из выражения (27). Обозначим ее че-

рез σ_i; тогда, сохраняя сокращенное обозначение $x_i = \varkappa a_i$, мы получаем

$$\sigma_i = \frac{d(\varkappa\chi_i)}{d\varkappa} = \frac{3}{x_i^3}\left[(1+x_i) - \frac{1}{1+x_i} - 2\ln(1+x_i)\right], \qquad (33)$$

При малых x_i справедливо разложение

$$\sigma_i = 1 - \frac{3}{2}x_i + \frac{9}{5}x_i^2 - 2x_i^3 + \cdots = \sum_{\nu=0}^{s} 3\,\frac{\nu+1}{\nu+3}x_0^\nu,$$

так что δ_i при малых концентрациях стремится к единице; для больших концентраций σ_i стремится к нулю как $3/x_i^2$. Численные значения σ как функции $x = \varkappa a$ приведены в табл. 1. На рис. 1 представлен график этой функции в виде двух кривых, соответствующих верхней и нижней шкалам вдоль оси абсцисс.

Таблица 1

x	$\sigma(x)$	x	$\sigma(x)$	x	$\sigma(x)$	x	$\sigma(x)$
0	1.000	0.4	0.598	0.9	0.370	3.0	0.1109
0.05	0.929	0.5	0.536	1.0	0.341	3.5	0.0898
0.1	0.855	0.6	0.486	1.5	0.238	4.0	0.0742
0.2	0.759	0.7	0.441	2.0	0.176	4.5	0.0628
0.3	0.670	0.8	0.403	2.5	0.136	5.5	0.0540

Поскольку нам представится случай рассматривать понижение точки замерзания более концентрированных растворов, имеет смысл вычислить это понижение с помощью (32), не вводя всех упрощений, допустимых для сильно разбавленных растворов. Пусть T_0 — точка замерзания чистого растворителя, $T_0—\Delta$ — точка замерзания раствора, q — удельная теплота плавления замерзшего растворителя, c_p — удельная теплоемкость жидкого растворителя при постоянном давлении, c_p' — та же самая величина для замерзшего растворителя, причем три последние величины относятся к отдельной молекуле, так что они представляют собой величины, отнесенные к одному молю, деленные на число Лошмидта. Тогда в силу соотношения, определяющего φ, мы имеем

$$\varphi_0 - \varphi_0' = -\frac{\Delta}{T_0}\frac{q}{T_0} + \frac{\Delta^2}{T_0^2}\left[(c_p - c_p') - \frac{2q}{kT_0}\right].$$

Для c_0 мы можем положить

$$c_0 = 1 - \sum_{i=1}^{3} c_i.$$

Вводя для дальнейшего обозначение

$$d(\varkappa\chi_i)/d\varkappa = \sigma_i,$$

мы получаем

$$\frac{\Delta}{T_0}\frac{q}{kT_0} - \frac{\Delta^2}{T_0^2}\left(\frac{c_p - c_p'}{2k} - \frac{q}{kT_0}\right) = -\ln\left(1 - \sum_{i=1}^{s} c_i\right) - \frac{\varepsilon^2\varkappa}{6DkT}\sum_{i=1}^{s} v_0 n_i z_i^2 \sigma_i.$$

Обозначая через N — число Лошмидта, $Nq = Q$ — теплоту плавления одного моля, $Nk = R$ — газовую постоянную и $Nc_p = C_p$, $Nc_p' = C_p'$ —

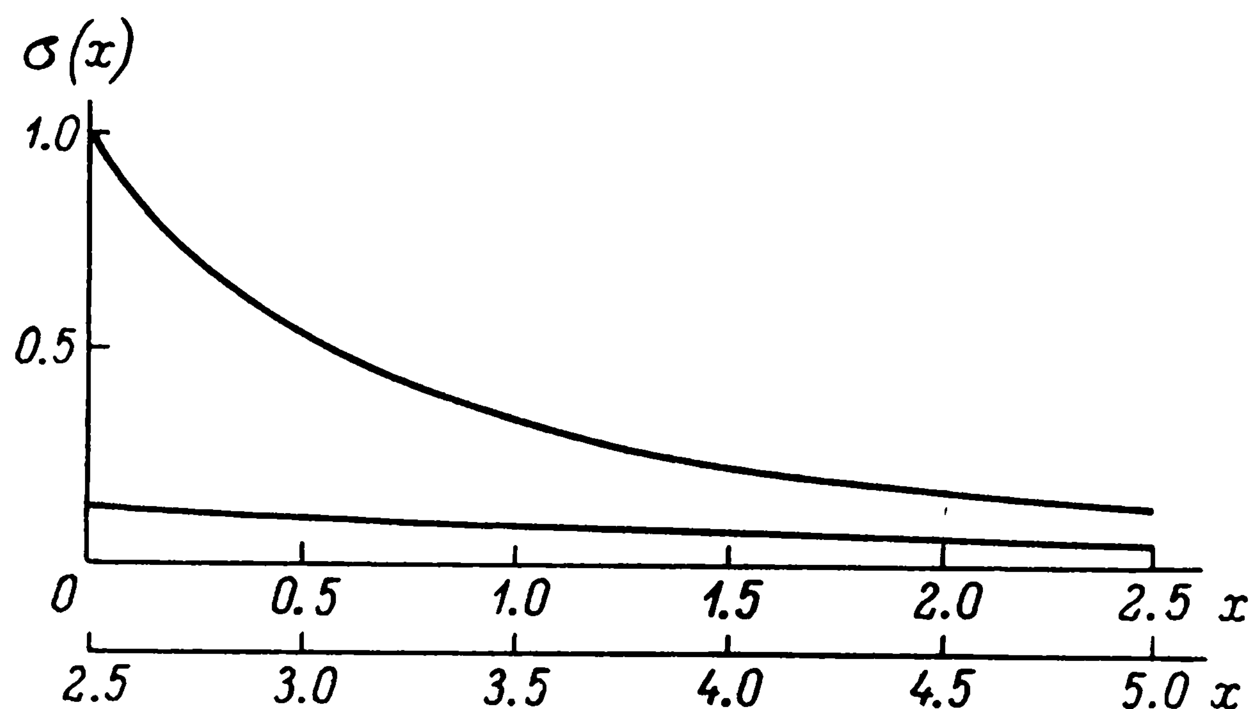


Рис. 1.

удельную теплоемкость одного моля жидкого и твердого растворителя, мы можем также написать

$$\frac{\Delta}{T_0}\frac{Q}{RT_0} - \frac{\Delta^2}{T_0^2}\left(\frac{C_p - C_p'}{2R} - \frac{Q}{RT_0}\right) = -\ln\left(1 - \sum_{i=1}^{s} c_i\right) - \frac{\varepsilon^2\varkappa}{6DkT}\sum_{i=1}^{s} v_0 n_i z_i^2 \sigma_i. \quad (34)$$

Для малых концентраций можно, во-первых, пренебречь Δ^2/T_0^2 по сравнению с Δ/T_0, во-вторых, положить

$$-\ln\left(1 - \sum_{i=1}^{s} c_i\right) = \sum_{i=1}^{s} c_i$$

и, в-третьих, отождествить полный объем с объемом воды, рассматривая число растворенных ионов как бесконечно малое по сравнению с числом молекул воды. Это соответствует равенству

$$v_0 n_i = \frac{v_0}{V} N_i = \frac{N_i}{N_0} = \frac{N_i}{N_0 + \sum v_i N_i} = c_i.$$

В таких приближениях мы получаем [17]

[17] Нет необходимости делать различие между ионами и нейтральными молекулами; если имеются и те и другие, мы полагаем для последних $z_i = 0$. Если все отдельные частицы нейтральны, соотношения (35) и (35′), естественно, выполняются тождественно.

$$\frac{\Delta}{T_0}\frac{Q}{RT_0}=\sum_{i=1}^{s}c_i\left(1-\frac{\varepsilon^2\varkappa}{6DkT}z_i^2\sigma_i\right), \tag{35}$$

в то время как классическая формула в тех же предположениях дает

$$\frac{\Delta}{T_0}\frac{Q}{RT_0}=\sum_{i=1}^{s}c_i. \tag{35'}$$

§ 7. Понижение точки замерзания разбавленных растворов

Как видно из соотношения (35), характеристики электрического взаимодействия ионов становятся особенно ясными в пределе сильно разбавленных растворов. Поэтому соотношения и законы для этого предельного случая мы рассмотрим отдельно. Формула (35) относится к общему случаю смеси нескольких электролитов, которые, кроме того, могут быть лишь частично диссоциированы на ионы. Мы рассматриваем особый случай, когда в растворе имеется один тип молекул. Молекулы полностью диссоциированы на ионы и состоят из s типов ионов, которые нумеруются числами $1, \ldots, i, \ldots, s$, так что молекулу образуют $\nu_1, \ldots, \nu_i, \ldots, \nu_s$ ионов типов $1, \ldots, i, \ldots, s$. Заряды каждого из этих ионов равны $z_1\varepsilon, \ldots, z_i\varepsilon, \ldots, z_s\varepsilon$ (например, для H_2SO_4, диссоциировавшей на ионы H и SO_4,

$$\nu_1=2,\ \nu_2=1,\ z_1=+1,\ z_2=-2;$$

индекс 1 относится к ионам H, а индекс 2 — к ионам SO_4).

Поскольку молекула как целое не имеет заряда,

$$\sum_{i=1}^{s}\nu_i z_i=0.$$

Таким образом, раствор состоит из N_0 молекул растворителя, куда добавлены N молекул электролита, причем N считается малым по сравнению с N_0. Тогда

$$c_i=N_i\bigg/\left(N_0+\sum_{i=1}^{s}N_i\right)=N_i/N_0.$$

Если учесть, что $N_i=\nu_i N$ и обозначить через c концентрацию растворенного типа молекул, так что в нашем приближении

$$c=N/N_0,$$

то

$$c_i=\nu_i c.$$

Тогда соотношение (35) для понижения точки замерзания принимает вид

$$\frac{\Delta}{T_0}\frac{Q}{RT_0} = f_0 \sum c_i = f_0 c \sum \nu_i, \tag{36}$$

где

$$f_0 = 1 - \frac{\varepsilon^2 \varkappa}{6DkT} \frac{\sum \nu_i z_i^2 \sigma_i}{\sum \nu_i}. \tag{37}$$

Величина f_0 — это осмотический коэффициент, о котором говорилось во введении, поскольку $f_0 = 1$ означает переход к классической теории, как видно из (35). Если через Δ_k обозначить понижение точки замерзания, вычисленное по классической теории, то

$$\Delta/\Delta_k = f_0,$$

или

$$1 - f_0 = (\Delta_k - \Delta)/\Delta_k.$$

Соотношение (37), таким образом, указывает качественно, что фактическое понижение точки замерзания должно быть меньше, чем ожидается по классической теории, — результат, который неизменно подтверждается для разбавленных растворов электролитов. Величины $\varkappa$ и σ, фигурирующие в (37), определяются формулами (22) и (33) (к последней прилагается таблица).

Как объяснено в предыдущем разделе, σ_i есть мера влияния конечного размера ионов, которое исчезает для очень малых концентраций, поскольку σ тогда стремится к единице. Поэтому если рассмореть сначала предельные законы, справедливые для сильно разбавленных растворов, мы получаем для этого предельного случая

$$f_0 = 1 - \frac{\varepsilon^2 \varkappa}{6DkT} \frac{\sum \nu_i z_i^2}{\sum \nu_i}. \tag{38}$$

Далее, учитывая соотношение (22)

$$\varkappa^2 = \frac{4\pi n \varepsilon^2}{DkT} \sum \nu_i z_i^2$$

и равенство

$$n_i = V_i \frac{N}{V} = \nu_i n$$

и вводя объемную концентрацию n растворенных молекул, мы имеем

$$\varkappa^2 = \frac{4\pi n \varepsilon^2}{DkT} \sum \nu_i z_i^2.$$

Отсюда следует, что для очень низких концентраций

$$f_0 = 1 - \frac{\varepsilon^2}{6DkT} \left(\frac{4\pi \varepsilon^2}{DkT} n \sum \nu_i \right)^{1/2} \left(\frac{\sum \nu_i z_i^2}{\sum \nu_i} \right)^{3/2}, \tag{38'}$$

где $n\sum \nu_i$ обозначает полное число ионов в кубическом сантиметре раствора, а величину

$$w = \left(\sum \nu_i z_i^2 / \sum \nu_i\right)^{3/2} \tag{39}$$

мы будем называть фактором валентности, поскольку она измеряет влияние валентностей z_i на явление. Лучше рассматривать не f_0, а отклонение этой величины от единицы и писать для очень низких концентраций

$$1 - f_0 = w \frac{\varepsilon^2}{6DkT} \left(\frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT} n \sum \nu_i\right)^{1/2}. \tag{40}$$

Во-первых, эта формула выражает зависимость разности от концентрации, которая дает:

Закон № 1. Для всех электролитов в пределе малых концентраций процентное отклонение понижения точки замерзания от классического значения пропорционально квадратному корню из концентрации.

Этот закон является общим, поскольку в сильно разбавленных растворах все электролиты можно считать полностью диссоциировавшими на ионы. Практически, однако, область полной диссоциации достигается только сильными электролитами.

Во-вторых, формула (39) описывает влияние на эффект валентностей ионов, которое может быть сформулировано следующим образом:

Закон № 2. Если растворенная молекула диссоциирует на $\nu_1, \ldots, \nu_i, \ldots, \nu_s$ различных ионов $1, \ldots, i, \ldots, s$ с валентностями $z_1, \ldots, z_i, \ldots, z_s$, то для низких концентраций процентное отклонение понижения точки замерзания от ее классического значения пропорционально фактору валентности w, который можно вычислить по формуле

$$w = \sum \nu_i z_i^2 / \sum \nu_i.$$

В качестве примера расчета фактора валентности приводится табл. 2, где тип соли указан в левом столбце, а значение w — в правом.

Таблица 2

Тип соли	Фактор валентности w
KCl	$1 = 1$
$CaCl_2$	$2\sqrt{2} = 2.83$
$CuSO_4$	$4\sqrt{4} = 8$
$AlCl_3$	$3\sqrt{3} = 5.20$
$Al_2(SO_4)_3$	$6\sqrt{6} = 16.6$

Таким образом, влияние взаимодействия ионов заметно возрастает с ростом валентности — в соответствии с качественным предсказанием.

В-третьих, влияние растворителя тоже имеет место — в соответствии с известным предположением Нернста, имеющим целью объяснить ионизирующую способность растворителя с большой диэлектрической постоянной. Согласно (40), мы имеем:

Закон № 3. При низких концентрациях процентное отклонение понижения точки замерзания от классического значения обратно пропорционально диэлектрической постоянной растворителя в степени 3/2.

Другие постоянные, фигурирующие в (40), — это элементарный заряд $\varepsilon = 4.77 \cdot 10^{-10}$ электростатических единиц, постоянная Больцмана $k = 1{,}346 \cdot 10^{-16}$ эрг и температура T, которая входит как явным, так и неявным образом, поскольку диэлектрическая постоянная D изменяется с T.

Если иметь дело с разбавленными растворами в обычном смысле слова, σ уже нельзя полагать равной единице, и работает соотношение (37), имеющее следующий явный вид:

$$1 - f_0 = w \frac{\varepsilon^2}{6DkT} \left(\frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT} n \sum \nu_i \right)^{1/2} \frac{\sum \nu_i z_i^2 \sigma_i}{\sum \nu_i z_i^2}. \tag{41}$$

Как видно из табл. 1 и из формулы (33), с помощью которой построена таблица, σ_i с возрастанием концентрации непрерывно убывает и в конце концов ведет себя как

$$3/x_i^2 = 3/\varkappa^2 a_i^2,$$

т. е. обратно пропорционально концентрации, поскольку $\varkappa$ пропорционально квадратному корню из этой величины. Согласно (41), отклонение $1 - f_0$ возрастает при очень малых концентрациях пропорционально квадратному корню из концентрации, затем, при бóльших концентрациях, из-за влияния σ, т. е. конечного диаметра ионов, отклонение достигает максимума и наконец убывает обратно пропорционально квадратному корню из концентрации. Хотя это утверждение и содержит не вполне оправданную экстраполяцию полученного для разбавленных растворов соотношения (41) к высоким концентрациям, оно, видимо, качественно описывает поведение концентрированных растворов (ср. § 9). Фактически измерения показывают как характерную черту кривых понижение точки замерзания, максимум отклонения $1 - f_0$. Мы думаем, однако, что явление гидратации (ср. с § 10) также имеет значительное влияние на образование максимума. Численное сопоставление теории опыта будет дано в § 9.

§ 8. Диссоциационное равновесие

Если не ограничивать рассмотрение одними только сильными электролитами, между недиссоциированными молекулами и ионами устанавливается диссоциационное равновесие. Однако равновесие нельзя рассчитывать по классической формуле, потому что и в этом случае на него влияют электрические силы взаимодействия. Сейчас мы покажем, как это выте-

кает из расчетов, проделанных в соответствии с нашей теорией. Мы начнем опять с выражения (29) для термодинамического потенциала Φ раствора:

$$\Phi = \sum_{i=0}^{s} N_i (\varphi_i - k \ln c_i) + \sum_{i=1}^{s} N_i \frac{z_i^2 \varepsilon^2}{3D} \frac{\varkappa}{T} \chi_i.$$

Полагаем, что некоторые из частиц раствора несут электрический заряд, тогда как другие электронейтральны. Для последних мы просто полагаем $z_i = 0$. Величины, относящиеся к растворителю, мы будем снабжать нижним индексом 0. Согласно известной процедуре, проварьируем числа N_i и вычислим соответствующее изменение потенциала:

$$\delta\Phi = \sum_{i=0}^{s} \delta N_i (\varphi_i - k \ln c_i) + \sum_{i=1}^{s} \delta N_i \frac{z_i^2 \varepsilon^2}{3DT} \varkappa \chi_i +$$
$$+ \sum_{i=1}^{s} N_i \frac{z_i^2 \varepsilon^2}{3DT} \frac{d(\varkappa\chi_i)}{d\varkappa} \sum_{j=1}^{s} \frac{\partial \varkappa}{\partial N_j} \delta N_j.$$

С учетом определения (22)

$$\varkappa^2 = \frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT} \sum_{l=1}^{s} n_l z_l^2 = \frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT} \sum_{l=1}^{s} \frac{1}{V} N_l z_l^2$$

величина $\varkappa$ может зависеть от всех чисел $N_1, \ldots, N_s$. Если поменять местами в третьей сумме индексы суммирования i и j, $\delta\Phi$ можно записать в виде

$$\delta\Phi = \delta N_0 (\varphi_0 - k \ln c_0) + \sum_{i=1}^{s} \delta N_i \left[\varphi_i - k \ln c_i + \frac{\varepsilon^2}{3DT} \times \right.$$
$$\left. \times \left(z_i^2 \varkappa \chi_i + \sum_{j=1}^{s} N_j z_j^2 \frac{d(\varkappa\chi_j)}{d\varkappa} \frac{\partial \varkappa}{\partial N_i} \right) \right].$$

Но $\partial\varkappa/\partial N_i$ можно найти из определения $\varkappa$. Мы имеем, полагая, что линейная зависимость от объема сохраняется,

$$\frac{\partial \varkappa}{\partial N_i} = \varkappa \left(z_i^2 - v_i \sum_{l=1}^{s} n_l z_l^2 \right) \Big/ V \cdot 2 \sum_{l=1}^{s} n_l z_l^2.$$

Если сделать обычное предположение, что в растворе может происходить химическая реакция и при этом выполняются отношения

$$\delta N_1 : \delta N_2 : \ldots : \delta N_i : \ldots : \delta N_s = \mu_1 : \mu_2 : \ldots : \mu_i : \ldots : \mu_s,$$

то условие равновесия, получающееся из вариации потенциала, имеет вид

$$\sum_{i=1}^{s} \mu_i \ln c_i = \sum_{i=1}^{s} \frac{1}{k} \mu_i \varphi_i + \frac{\varepsilon_2 \varkappa}{6DkT} \sum_{i=1}^{s} \left[2\mu_i z_i^2 \chi_i + \mu_i \left(z_i^2 - \sum_{j=1}^{s} n_j z_j^2 \right) \times \right.$$
$$\left. \times \sum_{j=1}^{s} n_j z_j^2 \frac{d(\varkappa\chi_j)}{d\varkappa} \left(\sum_{j=1}^{s} n_j z_j^2 \right)^{-1} \right]. \qquad (42)$$

Это условие отличается от классического дополнительным членом в правой части. Если, как это было сделано во введении, ввести коэффициент активности f_a, полагая

$$\sum_{i=1}^{s} \mu_i \ln c_i = \ln (f_a K),$$

где K — классическая константа равновесия, то для коэффициента активности получится соотношение

$$\ln f_a = \frac{\varepsilon^2 \varkappa}{6DkT} \sum_{i=1}^{s} \left[2\mu_i z_i^2 \chi_i + \mu_i \left(z_i^2 - v_i \sum_{j=1}^{s} n_j z_j^2 \right) \times \right.$$
$$\left. \times \sum_{j=1}^{s} n_j z_j^2 \frac{d(\varkappa\chi_j)}{d\varkappa} \left(\sum_{j=1}^{s} n_j z_j^2 \right)^{-1} \right]. \qquad (43)$$

Согласно этой формуле, возможно, разумеется, ввести специальный коэффициент активности для каждого атома или молекулы, участвующих в реакции, полагая

$$\ln f_a = \mu_1 \ln f_a^1 + \dots + \mu_i \ln f_a^i + \dots + \mu_s \ln f_a^s, \qquad (44)$$

где

$$\ln f_a^i = \frac{\varepsilon^2 \varkappa}{6DkT} \left[2 z_i^2 \chi_i + \left(z_i^2 - v_i \sum_{j=1}^{s} n_j z_j^2 \right) \sum_{j=1}^{s} n_j z_j^2 \frac{d(\varkappa\chi_j)}{d\varkappa} \left(\sum_{j=1}^{s} n_j z_j^2 \right)^{-1} \right]. \qquad (44')$$

При этом, однако, как явствует из наличия величины $\varkappa$ в формуле (44′), такой коэффициент, относящийся к атому определенного типа, зависит не только от величин, относящихся к атому этого типа.

Здесь опять возможны упрощения при переходе к малым концентрациям. В этом случае величинами

$$v_i \sum_{j=1}^{s} n_j z_j^2$$

можно пренебречь по сравнению с z_i^2; такое пренебрежение означает, что объем растворенного вещества считается пренебрежимо малым по сравнению с объемом всего раствора. Тогда

$$\ln f_a^i = \frac{\varepsilon^2 \varkappa}{6DkT} z_i^2 \left[2\chi_i + \sum_{j=1}^{s} n_j z_j^2 \frac{d(\varkappa \chi_j)}{d\varkappa} \left(\sum_{j=1}^{s} n_j z_j^2 \right)^{-1} \right]. \tag{45}$$

Наконец, мы можем найти предельное значение коэффициента активности для больших разведений. В этом пределе, когда влияние размера иона исчезает, мы можем положить $\chi = 1$ и получаем

$$\ln f_a^i = \frac{\varepsilon^2 \varkappa}{2DkT} z_i^2. \tag{45'}$$

Поскольку $\varkappa$ зависит от свойств всех ионов (через их валентности), удельный коэффициент f_a^i даже в этом предельном случае зависит не только от свойств i-го иона. Мы не будем детально обсуждать этот предельный закон, а заметим только, что в этом предельном случае опять имеется пропорциональность между $\ln f_a$ и квадратным корнем из концентрации.

§ 9. Сравнение понижения точки замерзания с данными опыта

На рис. 2 показано наглядно характерное поведение сильных электролитов. Вдоль горизонтальной оси отложена величина $\nu\gamma$, измеряющая концентрацию ионов, где γ, как указывалось выше, обозначает концентрацию электролита в молях на литр,[18] в то время как $\nu = \sum \nu_i$ обозначает число ионов, на которые диссоциирует молекула соли. Среди четырех типов солей, различающихся валентностями ионов, было выбрано четыре представителя: KCl, K_2SO_4, $La(NO_3)_3$ и $MgSO_4$. KCl диссоциирует на два одновалентных иона, K_2SO_4 — на два одновалентных и один двухвалентный, $La(NO_3)_3$ — на три одновалентных и один трехвалентный, а $MgSO_4$ — на два двухвалентных. Обозначим через Δ_k понижение точки замерзания, ожидаемое по классической теории для полной диссоциации, а наблюдаемое понижение точки замерзания — через Δ. На опыте находилось выражение

$$\Theta = \frac{\Delta_k - \Delta}{\Delta_k}, \tag{46}$$

т. е. процентное отклонение от классического значения, и строился его график. Согласно § 7, мы можем также положить

$$\Theta = 1 - f_0. \tag{46'}$$

[18] Для солей K_2SO_4, $La(NO_3)_3$, $MgSO_4$ вместо γ указана концентрация γ' в молях на 1000 г воды, приводимая цитированными ниже авторами. Дело в том, что в отсутствие измерений плотности для растворов этих солей при 273 К нельзя было произвести пересчет в моли на литр. Для низких концентраций, рассмотренных здесь, это означает лишь незначительное отличие.

В такой форме Θ измеряет отклонение осмотического коэффициента от предельного значения 1. Поскольку в водном растворе

$$\Delta_k = \nu\gamma \cdot 1.860°, \tag{47}$$

точка на оси абсцисс соответствует для всех электролитов концентрации, которая должна вызвать одинаковое понижение точки замерзания, если не учитывать сил взаимодействия. Мы отложили на графике наблюдав-

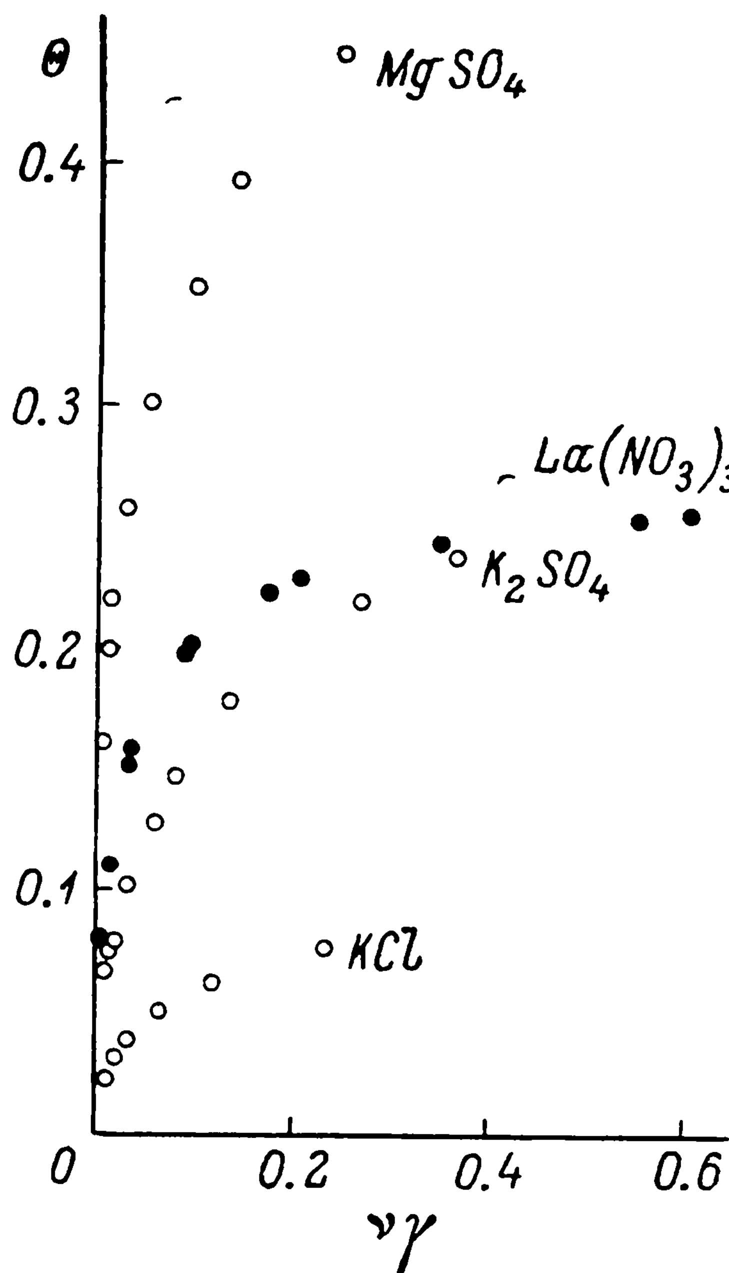


Рис. 2.

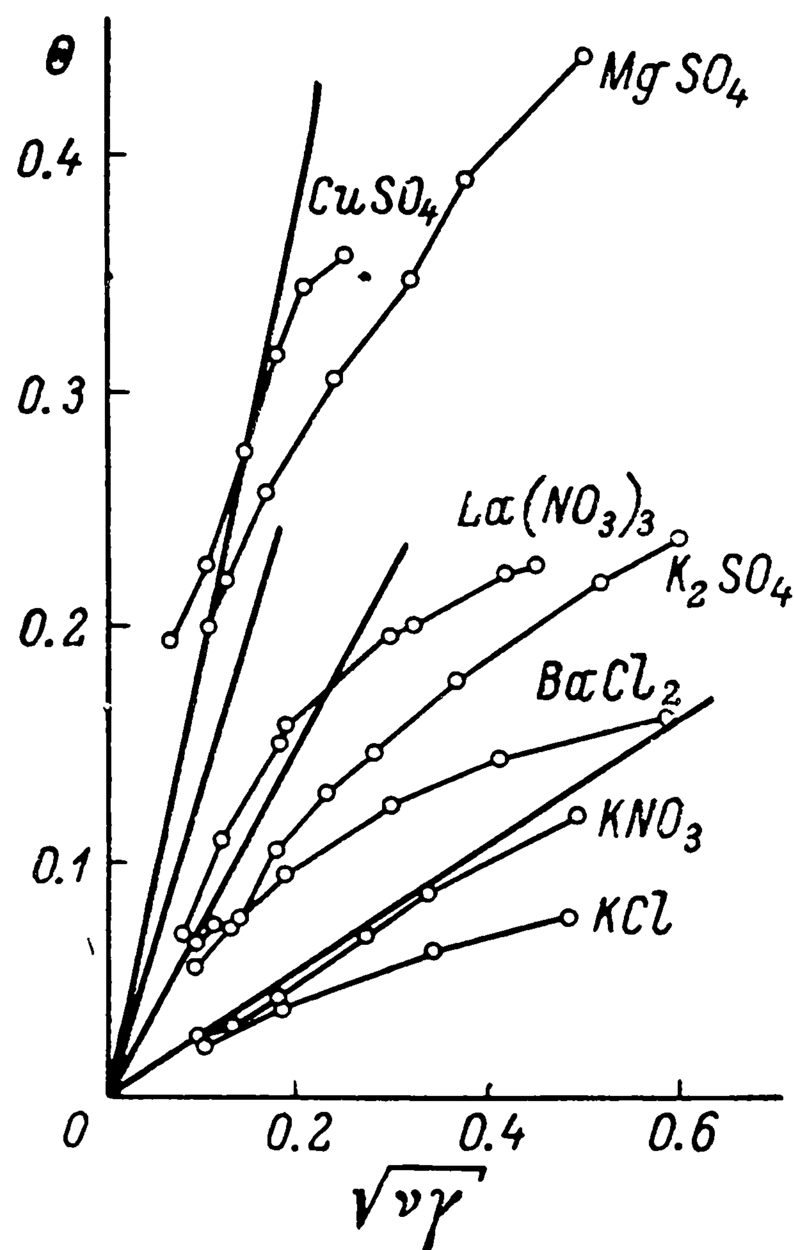


Рис. 3.

шиеся значения, но не провели через соответствующие точки какой бы то ни было кривой, чтобы не возникало предвзятой интерпретации. Этот метод, однако, стал возможным лишь благодаря недавним превосходным измерениям понижения точки замерзания при низких концентрациях, проделанным американскими исследователями. Измерения на рис. 2 взяты из работ Адамса и Холла и Харкинса [12].

Очевидно, что отклонение Θ при низких концентрациях не возрастает пропорционально первой или даже более высокой степени концентрации, как требует закон действующих масс. Кроме того, кривая демонстрирует сильное влияние ионной валентности.

Наша теория требует, чтобы для очень низких концентраций процентное отклонение Θ было пропорционально квадратному корню из концентрации и чтобы коэффициент пропорциональности сильно зависел от

валентности ионов. Согласно (39) и (40), мы имеем, полагая, что молекула диссоциирует на $\nu_1, \ldots, \nu_i, \ldots, \nu_s$ ионов с валентностями $z_1, \ldots, z_i, \ldots, z_s$,

$$\Theta = 1 - f_0 = w \frac{\varepsilon^2}{6DkT} \left(\frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT} n \sum \nu_i \right)^{1/2}, \tag{48}$$

причем фактор валентности есть

$$w = \left(\sum \nu_i z_i^2 / \sum \nu_i \right)^{3/2}. \tag{49}$$

Сначала нам надо выразить число ионов в 1 см^3 через концентрацию, измеряемую в молях на литр. Взяв значение $6.06 \cdot 10^{23}$ для числа Лошмидта, мы имеем

$$n = 6.06 \cdot 10^{20} \gamma.$$

Далее, мы полагаем $\varepsilon = 4.77 \cdot 10^{-10}$ электростатических единиц, $k = 1.346 \cdot 10^{-16}$ эрг и, поскольку нижеследующие данные по понижению точки замерзания относятся к водным растворам, $T = 273$ К. Диэлектрическая постоянная воды вычисляется по интерполяционной формуле Друде [13]. Мы имеем для 0 °С

$$D = 88.23.$$

С помощью этих цифр мы получаем (с учетом соотношения $\sum \nu_i = \nu$)

$$\left(\frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT} n\nu \right)^{1/2} = 0.231 \cdot 10^8 \sqrt{\nu\gamma} \quad 1/\text{см}$$

и отсюда

$$\Theta = 0.270 w \sqrt{\nu\gamma}. \tag{50}$$

С учетом этого численного значения наша величина $\varkappa$ оказывается равной

$$\varkappa = 0.231 \cdot 10^8 \sqrt{\nu\gamma} \sqrt{\nu^{-1} \sum \nu_i z_i^2} \quad 1/\text{см}. \tag{51}$$

На рис. 3 отложены экспериментальные значения [14] Θ как функции новой величины $\sqrt{\nu\gamma}$, причем экспериментальные точки соединены прямыми линиями. Кроме того, на графике проведены четыре прямые, исходящие из начала координат, которые иллюстрируют предельный закон, выраженный формулой (50). Прямые линии на графике соответствуют четырем значениям факторов валентности:

$$w = 1, \quad w = 2\sqrt{2}, \quad w = 3\sqrt{3}, \quad w = 8$$

для четырех типов солей. Мы увидим, что при низких концентрациях прямые на самом деле представляют хорошее приближение, так что предельный закон, в котором фигурирует квадратный корень из концентрации, очевидно, соответствует действительности. Далее, на опыте подтверждаются абсолютные значения наклона — вычисленные при значении диэлектрической постоянной, равной 88.23, и различаемые теорети-

чески только фактором валентности, как указывает множитель $0.270w$ в формуле (50). Однако из рис. 3 видно, что отклонения от предельного закона возникают довольно рано. Это согласуется с соображениями, изложенными в § 3, и соотношением (51), согласно которому даже для одно-одновалентных электролитов уже для $\gamma = 1$ характеристическая длина оказывается порядка ионного диаметра, так что им при этом нельзя пренебречь. Далее, мы основывали нашу теорию на упрощенной форме уравнения для потенциала, уравнении (21). Это также может играть некоторую

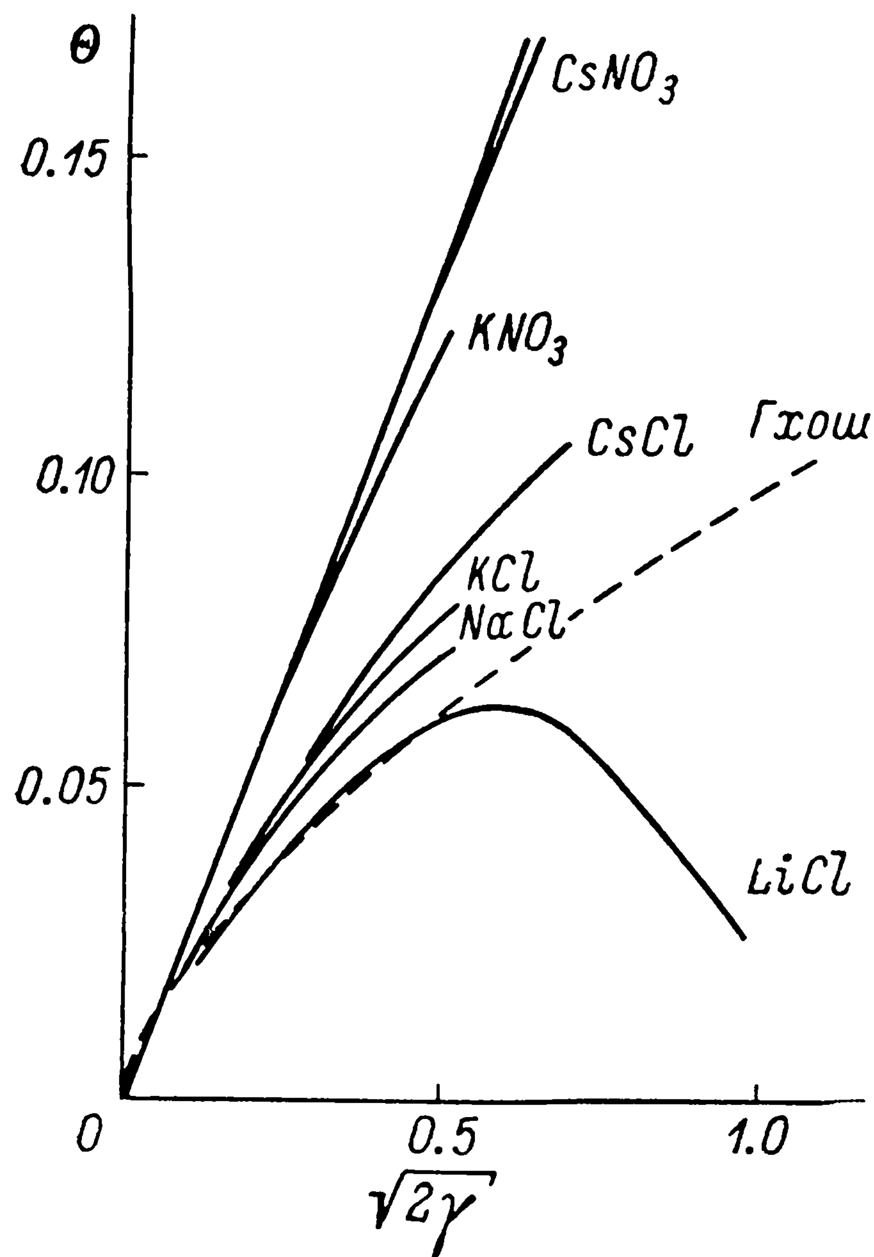


Рис. 4.

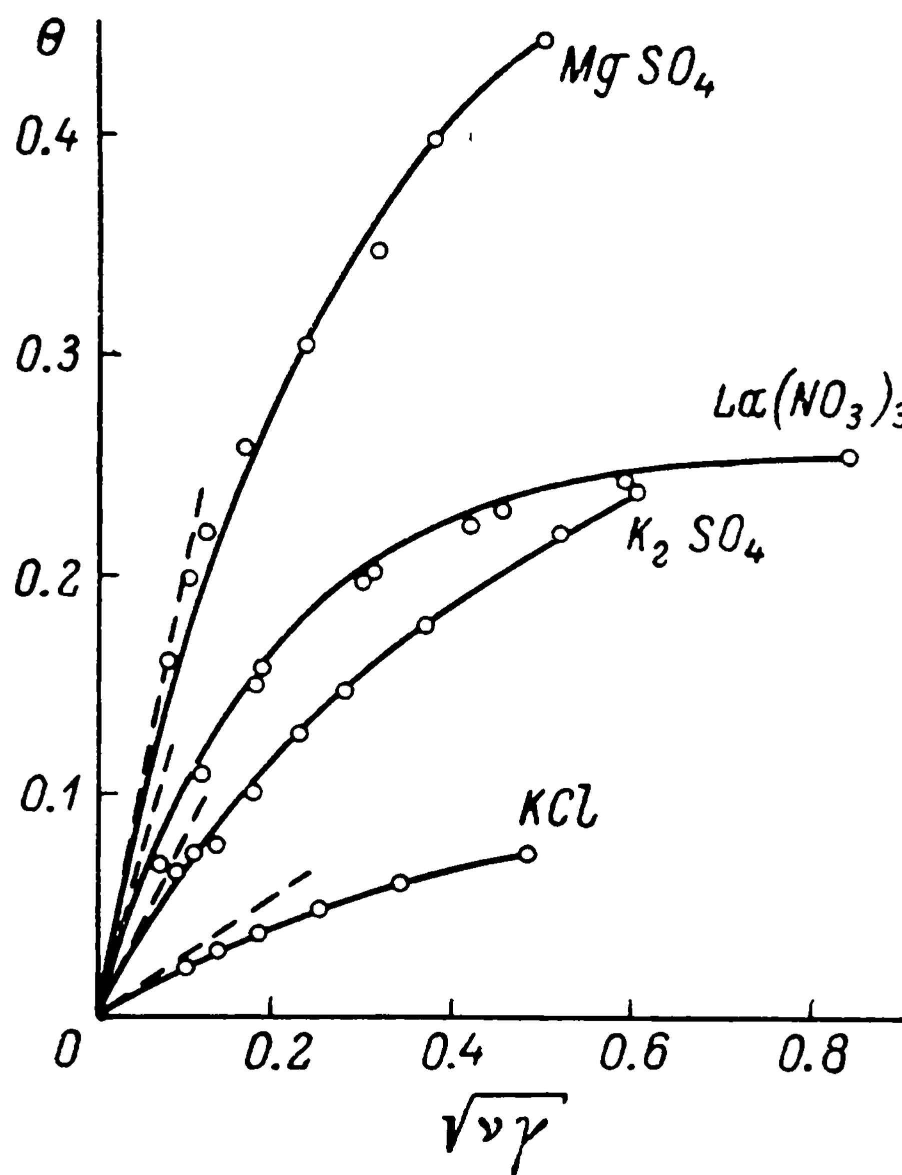


Рис. 5.

роль. Однако мы отметили (см. примечание на с. 172), что теоретически этот последний эффект играет сравнительно малую роль. Экспериментальные результаты указывают также, что отклонения от предельного закона вызываются и н д и в и д у а л ь н ы м и свойствами ионов. Чтобы продемонстрировать это, мы приводим рис. 4. Здесь фигурируют исключительно данные по наблюдению одно-одновалентных ионов [19] в зависимости от величины $\sqrt{2\gamma}$ (поскольку в этом случае $\nu = 2$). Прямая линия изображает предельный закон, о котором говорилось выше; все кривые при низких концентрациях приближаются к этой линии. Отклонения сильно меняются по величине и, следует заметить, идут, например для солей хлора, в следующем порядке: Cs, K, Na, Li. Эта последовательность получается,

[19] Кроме уже цитированных данных опыта, мы использовали здесь измерения Яна [15] (LiCl, ZsCl), Уошберна и Мак-Иннеса [16] (LiCl, $CsNO_3$), Харкинса и Робертса [17] (NaCl). (Концентрация дается иногда в молях на литр, иногда в молях на 1000 г воды).

если ионы щелочных металлов расположить в порядке убывающей подвижности. Она находится в противоречии с предполагаемыми размерами ионов, и ее лишь недавно Борн [18] связал с временами релаксации для электрической поляризации воды, следующими из дипольной теории. Для сопоставления с результатами, которые получаются по теории Гхоша, последние представлены на рис. 5 штриховыми линиями. Они должны были бы годиться для всех солей и, более того, иметь вертикальную касательную в начале координат.

Возникает вопрос, в какой мере наша теория, усовершенствованная для учета размеров ионов, объясняет соответствующие индивидуальные отклонения. Данные опыта показаны на рис. 5. Мы опять выбрали четыре электролита четырех типов, упомянутых выше, и построили график зависимости наблюдавшихся значений Θ от $\sqrt{\nu\gamma}$. Согласно (41), мы получаем с учетом размеров ионов (после подстановки численных значений)

$$\Theta = 1 - f_0 = 0.270w\sqrt{\nu\gamma}\frac{\sum \nu_i z_i^2 \sigma_i}{\sum \nu_i z_i^2}, \tag{52}$$

где σ_i обозначает функции аргумента $x_i = \varkappa a_i$, табулированные в табл. 1 и определяемые формулой (33), а a_i — длины, измеряющие размер i-го иона по отношению к его окружению. При существующей ситуации нам показалось целесообразным изучать не размеры отдельных ионов, а вести расчеты со средним диаметром a, одинаковым для всех ионов одного электролита. Тогда все σ_i равны и для Θ получается

$$\Theta = 0.270w\sqrt{\nu\gamma}\,\sigma(\varkappa a). \tag{53}$$

Для определения величины a мы возьмем только одну экспериментальную точку, а именно ту, которая отвечает самой высокой концентрации, а затем построим график по теоретической формуле (53) с так полученным значением a. Четыре штриховые прямые, выходящие из начала координат (и касательных к кривым), представляют предельный закон (50) для сильно разбавленных растворов. Согласие с данными опыта очень хоро-

Таблица 3

KCl ($a = 3.76 \cdot 10^{-8}$ см)

2γ	$\sqrt{2\gamma}$	Θ наблюдаемое	Θ вычисленное
0.0100	0.100	0.0214	0.0237
0.0193	0.139	0.0295	0.0313
0.0331	0.182	0.0375	0.0392
0.0633	0.252	0.0485	0.0499
0.116	0.341	0.0613	0.0618
0.234	0.484	0.0758	—

Таблица 4

K_2SO_4 ($a = 2.69 \cdot 10^{-8}$ см)

$3\gamma'$	$\sqrt{3\gamma'}$	Θ наблюдаемое	Θ вычисленное
0.00722	0.0906	0.0647	0.0612
0.0121	0.110	0.0729	0.0724
0.0185	0.136	0.0776	0.0871
0.0312	0.176	0.101	0.108
0.0527	0.229	0.128	0.132
0.0782	0.280	0.147	0.152
0.136	0.369	0.178	0.183
0.267	0.516	0.220	0.217
0.361	0.600	0.238	—

Таблица 5

$La(NO_3)_3$ ($a = 4.97 \cdot 10^{-8}$ см)

$4\gamma'$	$\sqrt{4\gamma'}$	Θ наблюдаемое	Θ вычисленное
0.00528	0.0728	0.0684	0.0828
0.0142	0.119	0.110	0.121
0.0322	0.179	0.151	0.157
0.0343	0.185	0.158	0.161
0.0899	0.298	0.197	0.204
0.0944	0.308	0.201	0.207
0.173	0.418	0.223	0.230
0.205	0.453	0.229	0.235
0.346	0.588	0.243	0.248
0.599	0.836	0.255	—

шее, если учесть, в частности, что постоянная a определялась по единственному наблюдавшемуся значению.[20] К графику прилагаются табл. 3—6.

[20] В качестве примера поясним метод определения a для $La(NO_3)_3$. Для $\gamma' = 0.17486$ опыт дал $\Theta' = 0.2547$. Поскольку $\nu = 4$, положение абсциссы есть $(\nu\gamma')^{1/2} = 0.836$. Согласно предельному закону (50), для предельного разведения мы бы получили при $w = 3\sqrt{3}$ (что соответствует в соотношении (49) $\nu_1 = 1$, $\nu_2 = 3$, $z_1 = 3$, $z_2 = -1$) $\Theta = 1.173$. Фактически наблюдавшееся значение получается из этого предельного значения умножением на 0.216. Согласно (53), этот множитель равен σ. Из рис. 1 мы видим, что ординате $\sigma = 0.216$ соответствует абсцисса $x = \varkappa a = 1.67$. Подставляя далее в (51) $\sqrt{\nu\gamma'} = 0.836$, получаем $\varkappa = 0.336 \cdot 10^8$ см$^{-1}$. Следовательно, данным опыта соответствует диаметр

$$a = x/\varkappa = 4.97 \cdot 10^{-8} \text{ см}.$$

Для солей K_2SO_4, $La(NO_3)_3$, $MgSO_4$ концентрация γ' дается в молях на 1000 г воды и используется вместо γ для определения величины Θ, которая в этом случае обозначается Θ'. Для низких концентраций, которые только и рассматриваются здесь, результирующие отклонения очень малы; переход от γ' к γ не привел бы к заметным изменениям наблюдаемых и вычисленных значений Θ' и величины a.

Таблица 6

$MgSO_4$ ($a = 3.35 \cdot 10^{-8}$ см)

$2\gamma'$	$\sqrt{2\gamma'}$	Θ наблюдаемое	Θ вычисленное
0.00640	0.0800	0.160	0.147
0.0107	0.103	0.199	0.179
0.0149	0.122	0.220	0.203
0.0262	0.162	0.258	0.248
0.0534	0.231	0.306	0.311
0.0976	0.312	0.349	0.368
0.138	0.372	0.392	0.400
0.242	0.493	0.445	—

В первом столбце каждой из таблиц приводятся ионные концентрации $\nu\gamma$, во втором — значения абсциссы $\sqrt{\nu\gamma}$ на рис. 5, в третьем — наблюдаемые значения Θ,[21] а в четвертом — значения той же самой величины,

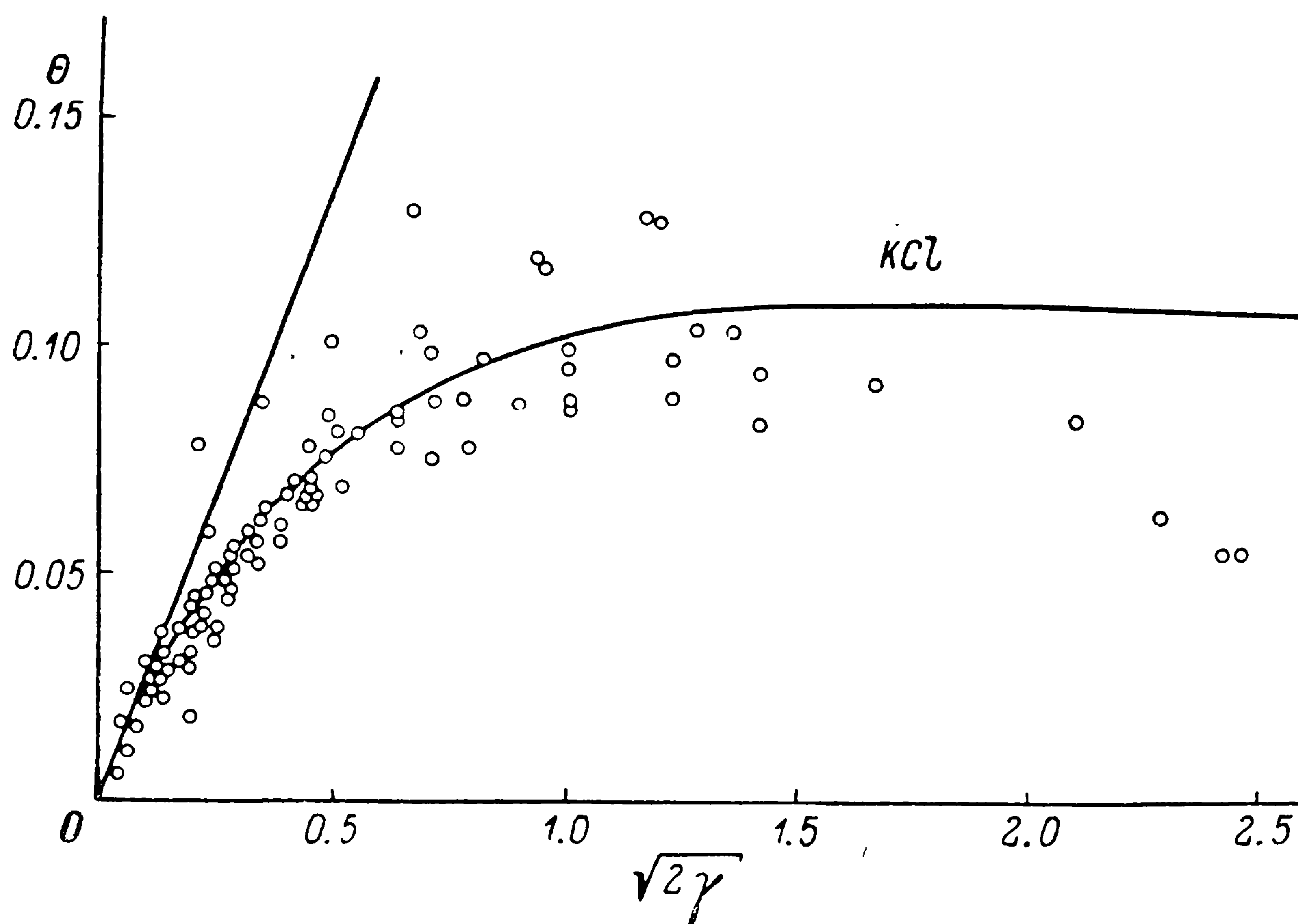


Рис. 6.

вычисленные по формулам (53) и (51). Здесь не фигурирует цифра, соответствующая самой высокой концентрации, поскольку по ней в каждом случае определялось значение среднего диаметра a, приведенного в заголовках таблиц.

[21] См. предыдущее примечание.

Наконец, на рис. 6 приведены данные теории и опыта для водных растворов KCl. Наше основное желание при обсуждении этого графика — указать несколько особенностей поведения концентрированных растворов. В частности, мы хотим показать, как сильно расходятся отдельные результаты, приведенные в литературе, несмотря на высокую точность, на которую претендуют отдельные экспериментаторы. С этой целью на графике приведены все известные нам наблюдения растворов KCl, начиная с 1900 г. [19]. Как и выше, мы откладываем вдоль оси абсцисс $\sqrt{2\gamma}$, где γ, в соответствии с нашим определением, обозначает концентрацию в молях на литр раствора. Все сведения, относящиеся к концентрациям, измеренным другими способами, пересчитаны здесь для этих концентраций с учетом экспериментальных данных о плотностсях растворов KCl [20]. Ординату мы по-прежнему обозначаем Θ, однако она теперь не равна в точности приведенному ранее выражению

$$\frac{\Delta_k - \Delta}{\Delta_k}.$$

На самом деле при переходе к концентрированным растворам даже классическая теория не дает пропорциональности между понижением точки замерзания и концентрацией раствора. Во-первых, дело тут в том, что в классическом уравнении фигурирует $\ln(1 - c)$, а не сама концентрация. Во-вторых, разность термодинамических потенциалов льда и воды уже не дается с достаточной точностью первым членом разложения в ряд Тейлора, пропорциональным Δ, а следует удержать и второй член, пропорциональный Δ^2. Соответственно в этом случае мы должны пользоваться полным уравнением (34). Для KCl $n_1 = n_2 = n$, $z_1 = z_2 = z$, и мы далее снова заменим два ионных диаметра, a_1 и a_2, средним значением a. Тогда (34) можно переписать в следующем виде:

$$\frac{1}{2nv_0}\left[\frac{\Delta}{T_0}\frac{Q}{RT_0} - \frac{\Delta}{T_0^2}\left(\frac{C_p - C'_p}{2R} - \frac{Q}{RT_0}\right) + \ln(1 - 2c)\right] = -\frac{\varepsilon^2\varkappa}{6DkT}\sigma. \quad (54)$$

Член в левой части вычислялся для разных концентраций. При этом мы полагали $C_p - C'_p = 3.6$, что отвечает приближенному значению $C'_p = 14.4$, экстраполированному по данным измерений Нернста [21] удельной теплоемкости льда при 273 °С. Для расчета требуется далее знать соотношение между молярной концентрацией c и объемной концентрацией γ. Это соотношение легко определить из наблюдаемой плотности раствора, однако здесь, так же как и при выводе самого уравнения, определенным образом сказывается молекулярный вес воды. Хотя в первом приближении это влияние исчезает, его нельзя исключить из членов второго порядка. Но поскольку этот эффект всего лишь второго порядка, его влияние заметно снижено, и мы поэтому пользовались значением молекулярного веса, равным просто 18. Наконец, величину $2nv_0$ в знаменателе можно положить равной

$$2nv_0 = 2\Omega_0\frac{\gamma}{1000},$$

где Ω_0 обозначает молярный объем воды. Если электрическое взаимодействие ионов отсутствует, член в левой части должен обратиться в нуль при подстановке наблюдаемого значения понижения точки замерзания. Фактически при этом получается конечное значение, которое мы обозначаем $-\Theta$. Тогда, согласно теории, эта разность Θ должна быть равна члену в правой части, так что должно выполняться равенство

$$\Theta = \frac{\varepsilon^2 \varkappa}{6DkT} \sigma(\varkappa a) = 0.270 \sqrt{2\gamma}\, \sigma(\varkappa a). \tag{55}$$

Можно убедиться, что данное здесь определение Θ совпадает с приведенным выше в пределе малых концентраций.

Ординаты точек на графике вычислены по данным опыта, как указывалось выше. Кривая на графике представляет правую часть (55) при $a = 3.76 \cdot 10^{-8}$ см. Это значение a определялось по данным опытов Адамса, согласно которым экспериментальному значению $\Theta = 0.0758$ отвечает $\gamma = 0.117$. Прямая линия, представленная на графике, описывает опять предельный закон для разбавленных растворов, соответствующий $\sigma = 1$. Можно сказать, что кривая хорошо соответствует данным опыта вплоть до концентраций, составляющих приближенно 1 моль/л. Для более высоких концентраций наблюдения обнаруживают максимум Θ. У теоретической кривой тоже есть максимум, однако настолько плоский, что на графике он едва заметен. Мы склонны считать это расхождение при высоких концентрациях действительно имеющим место и хотим представить в следующем параграфе несколько замечаний, имеющих отношение к этому вопросу.

§ 10. Общие соображения

Из сказанного выше можно сделать вывод, что как с теоретической, так и с экспериментальной точки зрения недопустимо считать, что электрическая энергия ионного раствора по существу определяется средним расстоянием между ионами. Наоборот, характеристической длиной здесь является толщина ионной атмосферы или, если искать ассоциации с ранее известными величинами, толщина двойного слоя Гельмгольца. Ввиду того что эта толщина зависит от концентрации электролита, электрическая энергия раствора тоже зависит от этой величины. Тот факт, что эта толщина обратно пропорциональна квадратному корню из концентрации, определяет характерную форму предельного закона для сильно разбавленных растворов. Хотя мы не склонны вести обсуждение в терминах решеточной структуры электролита в обычном смысле этого слова и хотя, как показывает исследование, слишком буквальное использование таких представлений ведет к недопустимым ошибкам, все же оно содержит долю истины. Чтобы уяснить себе это, произведем два следующих мысленных эксперимента. Во-первых, возьмем элемент пространства и будем мысленно помещать его в разные точки электролита. Ясно, что в бинарном электролите мы будем обнаруживать в нем положительные и отрицательные ионы с равной частотой. Во-вторых, возьмем тот же самый элемент про-

странства и снова будем помещать его в электролит, только не произвольным образом, а всякий раз так, что он будет, например, расположен на определенном расстоянии (в несколько ангстрем) от произвольным образом выбранного положительного иона. Теперь уже мы не будем обнаруживать положительные и отрицательные ионы с одинаковой частотой — число отрицательных будет преобладать. В том, что в непосредственном окружении каждого иона в среднем преобладают противоположно заряженные ионы, мы справедливо обнаруживаем аналогию с кристаллической структурой типа NaCl, где ближайшее окружение каждого иона Na — 6 ионов Cl, а каждый ион Cl окружен 6 ионами Na. Однако нужно считать существенной характеристикой раствора электролита то обстоятельство, что мера этого порядка определяется тепловым равновесием между силами притяжения и тепловым движением, тогда как в кристалле она предопределена полностью.

При расчете и сопоставлении с опытом для диэлектрической постоянной окружающего растворителя бралось общепринятое значение. Успех оправдывает такое предположение. Хотя такую процедуру можно обосновать для низких концентраций, для высоких она должна приводить к ошибочным результатам. Из дипольной теории явствует, что фактически для поля большой напряженности диэлектрик должен обнаруживать явление насыщения, аналогичное известному магнитному насыщению. Недавние опыты Хервега [21] можно рассматривать как экспериментальное подтверждение этого теоретического вывода. Поскольку на расстоянии 10^{-7} см от отдельного заряженного иона напряженность поля, как нужно ожидать, составляет приблизительно 200 000 В/см, мы должны быть готовы наблюдать что-то вроде такого явления насыщения. Было бы, конечно, очень интересно отделить на опыте последствия такого эффекта, в особенности с учетом того обстоятельства, что природа здесь предоставила в наше распоряжение такие интенсивности поля, которые иначе едва ли достижимы обычными экспериментальными средствами.

Концентрированные растворы должны обнаружить особенности поведения и в другом отношении. Если в окружении каждого отдельного иона имеется много ионов, это можно рассматривать как изменение электрических свойств окружающей среды — эффект, который не учитывался настоящей теорией. Как он может проявиться, видно из нижеследующих соображений. Рассмотрим фиксированный ион и другой, подвижный ион, несущий заряд противоположного знака. Выясним, какая работа совершается при удалении подвижного иона. Можно считать, что эта работа состоит из двух частей: во-первых, работа собственно по удалению иона; во-вторых, выигрыш в работе в результате заполнения растворителем пространства, ранее занятого ионом. Опыты по теплоте растворения фактически указывают на существование таких вкладов. Возьмем, например, раствор HNO_3, имеющий первоначально низкую концентрацию, и разбавим его большим количеством воды (настолько большим, чтобы дальнейшее разведение не вызывало теплового эффекта). В итоге происходит охлаждение, т. е. чтобы отделить ионы друг от друга, требуется совершить работу в том смысле, о котором шла речь выше. Если первоначально у рас-

твора была большая концентрация, тогда в том же самом опыте выделяется тепло, т. е. имеет место выигрыш в работе, если окружение каждого иона освободить от достаточного числа прочих ионов, которые замещаются молекулами воды. Говоря обычным языком, происходит преобладающая гидратация ионов, которую следует рассматривать как экзотермический процесс. Очевидно, приведенные выше соображения имеют целью дать чисто электрическое объяснение этой так называемой гидратации. На самом деле можно проделать приближенный расчет, который дает теоретически правило Бертело, описывающее в данном случае зависимость теплоты разбавления от первоначальной концентрации и дающее разумный порядок величины экспериментально определенного численного коэффициента в этом правиле. Эти соображения имеют некоторое отношение к опытам по определению точки замерзания, поскольку они предполагают возможность вычислить, почему и в какой мере кривые, найденные для процентного отклонения Θ (ср. со случаем KCl) для больших концентраций загибаются вниз и могут даже, если концентрация достаточно велика, пересечь ось абсцисс. В этом случае понижение точки замерзания превышает величину, которую следует ожидать на основе классической теории (если, как следует специально отметить, классическая теория применяется в своей несокращенной форме). До сих пор в таких случаях не говорили о гидратации.

Однако прежде чем исследовать условия в концентрированных растворах, нужно показать, что с наших позиций можно понять и количественно описать также и необратимый процесс электропроводности разбавленных сильных электролитов. Мы отложим детальное изложение этого вопроса до будущей статьи.[г] Здесь укажем только основные идеи, которые будут математически исследованы в той статье. Если ион, движущийся в жидкости, подвергается действию внешнего поля, окружающие ионы должны постоянно двигаться, чтобы образовывать ионную атмосферу. Если теперь допустить, что в электролите внезапно образовался заряд, должна возникнуть и ионная атмосфера, причем для ее образования потребуется определенное время релаксации. Аналогичным образом для движущегося иона распределение окружающей атмосферы не будет равновесным и его нельзя вычислить на основе принципа Максвелла—Больцмана. Однако найти распределение зарядов можно строгим путем на основе очевидного применения к данному случаю уравнений для броуновского движения. Можно оценить качественно, в каком направлении будет действовать этот эффект, обусловленный наличием конечного времени релаксации. В точке перед движущимся ионом (т. е. в точке, к которой он движется) электрическая плотность ионной атмосферы должна расти со временем, для точки позади иона она должна убывать. Из-за конечности времени релаксации плотность перед ионом будет немного меньше, чем в равновесии; позади иона, однако, она не успеет уменьшиться до равновесного значения. Следовательно, во время движения электрическая плотность ионной атмосферы позади иона должна быть всегда слегка больше, чем перед ним. Поскольку плотность заряда в ионной атмосфере и заряд центрального иона всегда противоположного знака,

возникает сила, тормозящая движение ионов, независимо от их знака, и, очевидно, эта сила должна возрастать с концентрацией.

Это один из эффектов, который действует в том же направлении, как и уменьшение диссоциации, вычисленное на основе закона разбавления Оствальда. Есть, однако, и другой эффект, который тоже нужно учитывать. Вблизи иона преобладают ионы противоположного знака, которые под действием внешнего поля будут, разумеется, двигаться в противоположном направлении. Эти ионы будут в определенной мере увлекать окружающий растворитель. В результате данный ион будет двигаться не относительно неподвижного растворителя, а относительно растворителя, движущегося в противоположном направлении. Поскольку роль этого обстоятельства, очевидно, возрастает с ростом концентрации, мы получаем второй эффект, действующий в том же направлении, что и уменьшение диссоциации. Эффект можно рассчитать количественно с помощью принципа, примененного Гельмгольцем для рассмотрения электрофореза.

Общее у этих двух названных выше эффектов состоит в том, что, как показывают расчеты, оба они тесно связаны с толщиной ионной атмосферы, так что возникающие силы оказываются пропорциональными корню квадратному из концентрации электролита, по крайней мере в пределе очень низких концентраций. Таким образом, мы получаем закон, обнаруженный в результате многолетних наблюдений Кольраушем [22], согласно которому для низких концентраций процентное отклонение молекулярной проводимости от предельного значения при бесконечном разведении пропорционально корню квадратному из концентрации. Коэффициент пропорциональности также получает истолкование на основе молекулярной теории.

Предвосхищая детальное рассмотрение проводимости электролитов, которое будет предпринято в следующей статье, мы можем сформулировать в качестве общего результата, что всецело подтверждается точка зрения о полной диссоциации сильных электролитов.

Литература

1. *Bjerrum N.*, Ztschr. Elektrochem., 1918, **24**, 231.
2. *Ebert L.*, Jahrb. Rad. u. Elektr., 1921, **18**, 114.
3. *Sutherland W.*, Phil. Mag., 1907, **14**, 1.
4. Proceedings of the Seventh International congress of applied chemistry. London, 1909, sect. X: A new form for the electrolytic dissociation theory.
5. *Milner*, Phil. Mag., 1912, **23**, 551; 1913, **25**, 743.
6. *Ghosh J. Ch.*, J. Chem. Soc., 1918, **113**,449, 627, 707, 790; Ztschr. phys. Chem., 1921, **98**, 211.
7. *Hertz P.*, Ann. Physik, 1912, **37**, 1.
8. *Bjerrum N.*, Ztschr. anorg. Chem., 1920, **109**, 275.
9. *Klein O.*, Meddlanden från K. Vetenskapsakademiens Nobelinstitut, 1919, **5**, N 6 (Festschrift zum 60 Geburtstage von S. Arrenius).
10. *Gouy M.*, J. physique, 1910, **9**, 457.
11. *Cavanagh B. A. M.*, Phil. Mag., 1922, **43**, 606.
12. *Adams L. H.*, J. Amer. Chem. Soc., 1915, **37**, 481 (HCl); *Hall L. E.*, *Harkins W. D.*, ibid., 1916, **38**, 2658 (K_2SO_4, $La(NO_3)_3$, $MgSO_4$).

13. *Drude P.*, Ann. Physik, 1896, **59**, 61.
14. *Adams L. H.*, J. Amer. Chem. Soc., 1915, **37**, 481 (KNO_3, KCl); *Hall R. E.*, *Harkins W. D.*, ibid., 1916, **38**, 2658 (K_2SO_4, $La(NO_3)_3$, $MgSO_4$, $BaCl_2$); *Bedford T. G.*, Proc. Roy. Soc., 1909, **A83**, 454, ($CuSO_4$) (концентрация в молях на литр для KCl, $CuSO_4$; в молях на 1000 г воды для KNO_3, $BaCl_2$, K_2SO_4, $La(NO_3)_3$).
15. *Jahn H.*, Ztschr. phys. Chem., 1905, **50**, 129; 1907, **59**, 31.
16. *Washburn E. W.*, *McInnes J.*, J. Amer. Chem. Soc., 1911, **33**, 1686.
17. *Harkins W H.*, *Roberts W. A.*, J. Amer. Chem. Soc., 1916, **38**, 2658.
18. *Born M.*, Ztschr. Physik, 1920, **1**, 221.
19. *Barnes J.*, Trans. Nova Scotia Inst. Sci., 1900, **10**, 139; *Hebb C.*, ibid., 422; *Jones H. J. Barnes J.*, *Hyde E. P.*, J. Amer. Chem. Soc., 1902, **27**, 22; *Jones H. B.*, *Carol C. G.*, ibid., 1902, **28**, 284; *Biltz W.*, Ztschr. phys. Chem., 1902, **40**, 185; *Richards T. W.*, ibid. 1903, **44**, 563; *Young S. W.*, *Sloan W. H.*, J. Amer. Chem. Soc., 1904, **26**, 919; *Jahn H.*, Ztschr. phys. Chem., 1905, **50**, 129; *Bedford T. G.*, Proc. Roy. Soc., 1909, **A83**, 454; *Fluegel F.*, Ztschr. phys. Chem., 1912, **79**, 577; *Adams L. H.*, J. Amer. Chem. Soc., 1915, **37**, 481; *Rodenbusch W. H.*, ibid., 1918, **40**, 1204.
20. *Baxter*, *Wallace*, J. Amer. Chem. Soc., 1916, **38**, 18.
21. *Herweg*, Ztschr. Physik, 1920, **3**, 36; 1922, **8**, 1.
22. *Kolrausch F.*, *Holborn L.* Das Leitungvermögen der Electrolyte. 2 Aufl. Leipzig, 1916, S. 108, 112.

Статья 2

К ТЕОРИИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

II. ПРЕДЕЛЬНЫЙ ЗАКОН ДЛЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

(*Совместно с Э. Хюккелем*)

Во введении к нашей первой статье по электролитам [1] упоминалось, что зависимость проводимости от концентрации тоже нельзя объяснить законом действующих масс. Введем «коэффициент проводимости» f_λ, которым мы будем пользоваться при дальнейшем рассмотрении. Определим его аналогично введенному выше осмотическому коэффициенту f_0 согласно

$$\Lambda = f_\lambda \Lambda_0,$$

где Λ обозначает молярную проводимость для произвольной концентрации, а Λ_0 — ту же самую величину в пределе исчезающих концентраций. Если имеется бинарный электролит с концентрацией c и мы полагаем, что известное уменьшение молярной проводимости с ростом концентрации есть следствие относительной убыли числа ионов, вытекающей из закона действующих масс, мы находим, что для малых концентраций

$$1 - f_\lambda = c/K.$$

Здесь K обозначает константу равновесия, определяющую предполагаемое равновесие между ионами и молекулами. Опыты с сильными электролитами не согласуются с этим выводом. А именно: кривые зависимости Λ от концентрации (несколько из них приведено, например, в из-

вестной книге Кольрауша и Хольборна[a]) имеют бо́льшую кривизну при малых концентрациях и вообще отнюдь не стремятся к нулю по линейному закону, как этого требует закон действующих масс. Напротив, они идут в нуль с вертикальной касательной. Кольрауш пытался найти закон, приближенно описывающий ход кривой в достаточно широком интервале. Он нашел подходящую формулу [2]. Обычно по этому поводу цитируется формула

$$1 - f_\lambda \sim c^{1/3}.$$

Однако сам Кольрауш заметил, что она имеет смысл лишь интерполяционной формулы и перестает работать как для больших, так (и это особенно важно) и для малых концентраций. В этом последнем случае он обнаружил другое, гораздо более подходящее выражение [3]

$$1 - f_\lambda \sim c^{1/2}.$$

Поскольку нередко на это обращают мало внимания (вплоть до того, что закон, где фигурирует степень 1/2, обычно забывают и основывают теоретические заключения на интерполяционной формуле, где фигурирует степень 1/3), мы хотим процитировать слова, которыми Кольрауш сопровождал вывод предельного закона, где фигурирует степень 1/2: «Если в соответствии со сказанным ход проводимости при возрастании разведения обнаруживает столь четко такое простое поведение, я считаю весьма вероятным, что такое поведение представляет закон. Конечно, этот закон не согласуется с желанием, чтобы его можно было вывести из теории диссоциации» [3, с. 1132].

Ниже предпринята попытка выяснить с помощью расчета в предположении полной диссоциации, каким образом электрические силы взаимодействия влияют на проводимость. В конце нашей первой статьи мы уже привели качественное обсуждение, которое здесь будет воспроизведено количественно. Позволительно сформулировать здесь две упомянутые там причины изменения молекулярной проводимости с ростом концентрации. В чистом растворителе ион движется исключительно под влиянием силы внешнего поля и достигает скорости, при которой сила трения, действующая на него, равна внешней силе. При достижении некоторой концентрации раствора, во-первых, появляется вдобавок ко внешней дополнительная сила, возрастающая с концентрацией, вызванная силами кулоновского взаимодействия ионов, во-вторых, сила трения, действующая на ион, меняется в присутствии прочих ионов. Обе причины действуют в направлении уменьшения проводимости. Величина этих эффектов связана со средней толщиной ионной атмосферы; попытка их расчета предпринята далее, в разделах А и Б. При малых концентрациях эта толщина обратно пропорциональна квадратному корню из концентрации. Так объясняется появление квадратного корня, и теория фактически объясняет закон Кольрауша:

$$1 - f_\lambda \sim c^{1/2}.$$

Поскольку уже предельный случай малых концентраций требует пространного обсуждения, ниже мы ограничимся в основном этим случаем, не пытаясь обобщить формулы, чтобы они стали применимыми для бо́льших концентраций.

В разделе В результаты предыдущих разделов А и Б комбинируются для вывода коэффициента проводимости. Наконец, в разделе Г сравниваются теория и эксперимент.

Как уже отмечалось в нашей первой статье, имеются два расчета, относящихся к тому же самому вопросу, — Герца [4] и Гхоша [5]. Хотя мы придерживаемся мнения, что расчет Герца, видимо, слишком идеализирован и потому не может объяснить законы Кольрауша, он обладает особой ценностью как последовательная попытка осознать взаимное трение ионов. Мы полагаем, что более поздние статьи Гхоша по этому вопросу имеют меньшее значение. Они тоже не объясняют закона Кольрауша. Кроме того, в отличие от Герца в них не обсуждается механизм трения. Просто считается, что с ростом концентрации некоторую долю ионов полностью диссоциировавшего электролита более нельзя рассматривать как свободные. Эта доля определяется с помощью принципа Больцмана. Мы, однако, не считаем, что этот принцип применялся должным образом.

А. ИОННЫЕ СИЛЫ

§ 1. Основное уравнение для функции распределения

Пусть ион движется в направлении x с постоянной скоростью v. Окружающую его ионную атмосферу теперь уже нельзя рассчитать по принципу Максвелла—Больцмана, так как это не статическая задача, и нам придется основываться на уравнении, которое позволит найти также и функцию распределения для данного случая. Для этого может служить дополненное и понимаемое соответствующим образом уравнение для броуновского движения, на основе которого Дебай аналогичным образом, объяснял, например, аномальную дипольную дисперсию.

Пусть в пространстве с элементом объема dS существует распределение частиц с мгновенной функцией распределения f. Тогда число частиц fdS, имеющихся в элементе объема dS, будет меняться по двумя причинам.

В течение короткого времени наблюдения τ частицы будут распределены вследствие их теплового движения в соответствии с определенной функцией вероятности w. Следовательно, все частицы fdS, за исключением малой части, покинут элемент объема dS; взамен в него придут из каждого элемента dS' его окружения

$$f'dS'wdS$$

частиц. Следовательно, полное увеличение числа частиц из-за теплового движения за интервал времени τ, для которого определена вероятность w, равно

$$-f\,dS + dS\int f'w\,dS'.$$

Если τ выбрать достаточно малым, так что надо учитывать только непосредственное окружение dS, то, согласно теореме Тейлора,

$$f' = f + \left(x\frac{\partial f}{\partial x} + \cdots\right) + \frac{1}{2}\left(x^2\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \cdots + 2xy\frac{\partial^2 f}{\partial x\,\partial y} + \cdots\right)$$

и нужно найти только средние значения

$$\overline{x} = \int xw\,dS',\ \ldots,\ \overline{x^2} = \int x^2w\,dS',\ \ldots,\ \overline{xy} = \int xyw\,dS',\ \ldots$$

Но

$$\bar{x} = \bar{y} = \bar{z} = 0,$$

$$\overline{xy} = \overline{yz} = \overline{zx} = 0,$$

$$\overline{x^2} = \overline{y^2} = \overline{z^2} = s^2,$$

где s^2 пока остается неопределенным. Таким образом, искомое увеличение числа частиц из-за теплового движения есть

$$\frac{s^2}{2}\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial z^2}\right)dS = \frac{s^2}{2}\operatorname{div}\operatorname{grad} f\,dS.$$

Вторую причину изменения числа частиц нужно искать в действии присутствующих сил. Будем считать, что сила $\mathfrak{K}$, действующая на частицу, создает скорость $\mathfrak{v}$, определяемую уравнением

$$\mathfrak{K} = \rho\mathfrak{v},$$

где ρ — коэффициент трения,[6] связанный с данной частицей. Тогда возрастание числа частиц в элементе объема dS за счет действия силы $\mathfrak{K}$ можно, как известно, представить в виде

$$-\tau\operatorname{div} f\mathfrak{K}\frac{1}{\rho}dS.$$

Третья причина изменения числа частиц заключается в движении жидкости, в которой частицы распределены. Однако с той точностью, которую мы здесь не хотим превысить, этот эффект пренебрежимо мал. Соответственно полное возрастание числа частиц будет

$$\tau\frac{\partial f}{\partial t}dS = \frac{1}{2}s^2\operatorname{div}\operatorname{grad} f\,dS - \tau\operatorname{div}\frac{f\mathfrak{K}}{\rho}dS,$$

т. е. функция распределения как функция времени и координат находится из уравнения

$$\tau \frac{\partial f}{\partial t} = \operatorname{div}\left(\frac{1}{2} s^2 \operatorname{grad} f - f \frac{\mathfrak{K}}{\rho} \tau\right).$$

Из того факта, что в статическом случае решение этого уравнения должно соответствовать принципу Максвелла—Больцмана, мы можем заключить, как показано Эйнштейном, что

$$s^2/2\tau = kT/\rho$$

(k — постоянная Больцмана). Таким образом, основное уравнение принимает вид

$$\rho \frac{\partial f}{\partial t} = \operatorname{div}(kT \operatorname{grad} f - f\mathfrak{K}). \quad (1)$$

§ 2. Общие условия для определения ионной атмосферы

Пусть в растворе присутствуют ионы сортов $1, \ldots, i, \ldots, s$ с зарядами $e_1, \ldots, e_i, \ldots, e_s$ соответственно. Выберем определенный ион, движущийся под действием силы в направлении x со скоростью v. Пусть тогда в пространственном элементе dS в среднем имеется $n_1 dS, \ldots, n_i dS, \ldots, n_s dS$ ионов каждого сорта.

В растворе течет ток, создаваемый постоянным электрическим полем напряженности $\mathfrak{E}$, также направленный вдоль оси x. Таким образом, на ион сорта i действует сила

$$\mathfrak{K}' = e_i \mathfrak{E}.$$

Как и в статическом случае, распределение ионов, окружающих данный, будет таким, что по крайней мере и в его непосредственном соседстве будут преобладать ионы противоположного знака. В результате возникает ионная атмосфера, которая в среднем создает электрический потенциал ψ. Если на том же основании, что и в статическом случае, мы при расчетах учтем потенциал ψ, на ион сорта i будет действовать дополнительная сила, равная

$$-e_i \operatorname{grad} \psi.$$

Теперь мы можем с помощью основного уравнения (1) написать уравнение для определения числа частиц

$$\rho_i \frac{\partial n_i}{\partial t} = \operatorname{Div}(kT \operatorname{Grad} n_i - n_i e_i \mathfrak{E} + n_i e_i \operatorname{Grad} \psi). \quad (2)$$

Здесь ρ — коэффициент трения частиц сорта i; далее мы будем пользоваться символами Div и Grad вместо div и grad, поскольку мы хотим различать координатную систему, фиксированную в пространстве, которая будет обозначаться большими буквами, и другую координатную систему, обозначаемую малыми буквами, которая движется вместе с данным ионом. Уравнений (2), столько же, сколько сортов ионов; их бы хватило для определения величин n_i, т. е. ионного распределения, если бы в них

не фигурировал неизвестный потенциал. Однако ψ удовлетворяет уравнению Пуассона

$$\operatorname{Div}\operatorname{Grad}\psi = -\frac{4\pi}{D}\sum n_i e_i, \tag{2'}$$

дополняющему, таким образом, систему уравнений. Здесь D обозначает диэлектрическую постоянную растворителя.

С самого начала ясно, что числа частиц n_i, так же как и потенциал, стационарны по отношению к координатной системе, движущейся вместе с избранной частицей. Значит, если мы положим

$$X - vt = x,\ Y = y,\ Z = z,$$

то неизвестные величины зависят только от x, y, z. Соответственно

$$\frac{\partial}{\partial t} = -v\frac{\partial}{\partial x},\quad \operatorname{Div} = \operatorname{div},\ \operatorname{Grad} = \operatorname{grad},$$

и мы получаем следующую систему:

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$-\rho_i v\frac{\partial n_i}{\partial x} = \operatorname{div}(kT\operatorname{grad} n_i - n_i e_i \mathfrak{E} + n_i e_i \operatorname{grad}\psi),$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots,$$

$$\operatorname{div}\operatorname{grad}\psi = -\frac{4\pi}{D}\sum n_i e_i. \tag{3}$$

§ 3. Приближения и их физическая интерпретация

Если в системе уравнений (3) положить $v = 0$, а также считать, что поля $\mathfrak{E}$ нет, то первые s уравнений можно удовлетворить функцией

$$n_i = \operatorname{const}\exp\left(-\frac{e_i\psi}{kT}\right),$$

поскольку они в этом случае принимают вид

$$\operatorname{div}(kT\operatorname{grad} n_i + n_i e_i \operatorname{grad}\psi) = 0. \tag{4}$$

Это, в соответствии со сказанным выше, представляет собой принцип Максвелла—Больцмана. Выше мы не пользовались полным выражением, а разлагали экспоненциальную функцию и удерживали только первый член разложения. Как мы увидим, эту процедуру можно обосновать независимым образом с помощью уравнения (4). При достаточно больших расстояниях от избранного иона n_i будет стремиться к постоянному значению $\bar{n}_i$, которое можно отождествить со средней плотностью ионов i-го сорта в жидкости. Если grad ψ достаточно мал — условие, которое выполняется, тем лучше, чем больше разведение, — мы можем, очевидно, писать

$$\bar{n}_i e_i \operatorname{grad}\psi$$

вместо

$$n_i e_i \operatorname{grad} \psi.$$

Тогда уравнение (4) примет вид

$$\operatorname{div}(kT \operatorname{grad} n_i + \bar{n}_i e_i \operatorname{grad} \psi) = 0$$

и будет удовлетворяться выражением

$$n_i = \bar{n}_i - \frac{\bar{n}_i e_i}{kT} \psi. \tag{5}$$

Это есть, однако, не что иное, как первые члены разложения соотношения Максвелла—Больцмана — основы всех рассуждений в статическом случае. С той же точностью мы можем заменить в первых уравнениях (3)

$$-n_i e_i \mathfrak{E} + n_i e_i \operatorname{grad} \psi$$

на

$$-\bar{n}_i e_i \mathfrak{E} + \bar{n}_i e_i \operatorname{grad} \psi.$$

Это допустимо, если напряженность «внешнего» поля считается не превышающей по порядку величины grad ψ. Однако модифицированные таким образом уравнения (3) для движущегося иона все же не удовлетворяются выражением (5), поскольку движение должно вызывать отклонения от распределения Максвелла—Больцмана. Поэтому предположим, что

$$n_i = \bar{n}_i - \frac{\bar{n}_i e_i}{kT} \psi + \mu_i, \tag{6}$$

где μ_i измеряет отклонение распределения от равновесия. Учитывать члены более чем первого порядка по v нет необходимости. Поскольку μ_i обращаются в нуль вместе с v, то, например, можно пренебречь членами вида $v\mu_i$. Учитывая все эти условия, можно с достаточной точностью перейти от (3) к следующей системе:

$$\begin{gathered} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \rho_i v \frac{\bar{n}_i e_i}{kT} \frac{\partial \psi}{\partial x} = \operatorname{div}(kT \operatorname{grad} \mu_i) = kT \operatorname{div} \operatorname{grad} \mu_i, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \operatorname{div} \operatorname{grad} \psi = \frac{4\pi}{DkT} \sum \bar{n}_i e_i^2 \psi - \frac{4\pi}{D} \sum \mu_i e_i \end{gathered} \tag{7}$$

с дополнительными условиями

$$\operatorname{div} \mathfrak{E} = 0$$

и

$$\sum \bar{n}_i e_i = 0.$$

Величина

$$\frac{4\pi}{DkT}\sum \bar{n}_i e_i^2$$

уже фигурировала в статическом случае. Здесь мы сохраним для нее обозначение $\varkappa^2$. Это квадрат обратной длины, измеряющей толщину ионной атмосферы. Если на последнее уравнение (7) подействовать оператором

$$\Delta = \operatorname{div}\operatorname{grad},$$

то можно сразу воспользоваться первыми s уравнениями для исключения μ_i, и мы получим

$$\Delta(\Delta\psi - \varkappa^2\psi) = -\frac{4\pi}{DkT}\frac{v}{kT}\sum \bar{n}_i e_i^2 \rho_i \frac{\partial\psi}{\partial x}.$$

Введем теперь средний коэффициент трения ρ, положив

$$\rho = \sum \bar{n}_i e_i^2 \rho_i / \sum \bar{n}_i e_i^2, \tag{8}$$

и затем обозначим величину $\rho v/kT$, пропорциональную скорости, посредством

$$\rho v/kT = \omega. \tag{9}$$

С учетом этих сокращенных обозначений уравнение для потенциала примет вид

$$\Delta(\Delta\psi - \varkappa^2\psi) = -\varkappa^2\omega\frac{\partial\psi}{\partial x}. \tag{10}$$

Здесь каждая из величин $\varkappa$ и ω имеет размерность обратной длины. Теперь осталось только найти решение уравнения (10) с граничными условиями, требуемыми задачей.

§ 4. Распределение потенциала вокруг движущегося иона

Потенциал, удовлетворяющий уравнению (10), нет необходимости находить точно. Достаточно найти решение с точностью до первого порядка по v, т. е. по ω. Мы воспользуемся для этого известным методом, положив сначала правую часть равной нулю и определив ψ в нулевом приближении. Затем мы подставим это значение ψ в правую часть и вычислим ψ из уравнения в первом приближении.

В нулевом приближении надо, очевидно, рассмотреть потенциал стационарного случая

$$A\frac{1}{r}e^{-\varkappa r}.$$

Здесь r — расстояние до данного иона; постоянной A мы пока не будем приписывать определенного значения. Отсюда потенциал движущегося иона с достаточной точностью определяется уравнением

$$\Delta(\Delta\psi - \varkappa^2\psi) = -\varkappa^2\omega \frac{\partial}{\partial x}\left(A \frac{1}{r} e^{-\varkappa r}\right). \tag{10'}$$

Заметим, что

$$\Delta\left(A \frac{1}{r} e^{-\varkappa r}\right) = \varkappa^2\left(A \frac{1}{r} e^{-\varkappa r}\right),$$

так что частное решение уравнения (1′) получается из уравнения

$$\Delta\psi - \varkappa^2\psi = -\omega \frac{\partial}{\partial x}\left(A \frac{1}{r} e^{-\varkappa r}\right) = -\omega \frac{d}{dr}\left(A \frac{1}{r} e^{-\varkappa r}\right)\cos\vartheta,$$

где ϑ — угол между x и r. Если далее положить $\psi = R\cos\vartheta$, имеет место соотношение

$$\Delta\psi - \varkappa^2\psi = \left(\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr} r^2 \frac{dR}{dr} - \frac{2R}{r^2} - \varkappa^2 R\right)\cos\vartheta,$$

и мы без труда получаем, что

$$R = -\frac{\omega A}{2} e^{-\varkappa R}.$$

Таким образом, частное решение, соответствующее данной правой части, есть

$$\psi = -\frac{\omega A}{2} e^{-\varkappa r}\cos\vartheta. \tag{11}$$

К этому решению можно добавить любое выражение, удовлетворяющее уравнению

$$\Delta(\Delta\psi - \varkappa^2\psi) = 0.$$

Мы считаем, что оно тоже пропорционально $\cos\vartheta$, и получаем

$$\psi = \left(A' \frac{d}{dr}\frac{e^{-\varkappa r}}{r} + A'' \frac{d}{dr}\frac{e^{\varkappa r}}{d} + \frac{B'}{r^2} + B''r\right)\cos\vartheta. \tag{11'}$$

Очевидно, в этом выражении нужно отбросить члены, не обращающиеся в нуль на бесконечности. Отсюда

$$A'' = 0,\ B'' = 0.$$

Таким образом, из (11) и (11′) мы получаем окончательно

$$\psi = A\frac{e^{-\varkappa r}}{r} + \left(-\frac{\omega A}{2} e^{-\varkappa r} + A' \frac{d}{dr}\frac{e^{-\varkappa r}}{r} + \frac{B'}{r^2}\right)\cos\vartheta. \tag{12}$$

Переходим теперь к определению постоянных. Исследуя добавочный потенциал, обусловленный движением, вблизи начала координат и разлагая его с этой целью по степеням r, мы получаем

$$\left[(-A' + B')\frac{1}{r^2} + \frac{-\omega A + \varkappa^2 A'}{2} + \left(\frac{\omega A}{2} - \frac{\varkappa^2 A'}{3}\right)\varkappa r\right]\cos\vartheta.$$

Мы будем считать размеры данного иона пренебрежимо малыми по сравнению с $1/\varkappa$. Как указывалось во введении, это значит, что мы ограничиваемся рассмотрением предельного закона для сильно разбавленных растворов. Тогда первый член в квадратных скобках равен нулю, так что

$$B' = A', \tag{13}$$

иначе бы оказалось, что данный ион имеет в начале координат фиксированный дипольный момент, потенциал которого пропорционален, как известно, $\cos \vartheta/r^2$. Второй член тоже должен равняться нулю, откуда

$$\varkappa^2 A' = \omega A. \tag{14}$$

Действительно, если применить к добавочному потенциалу операцию div grad $= \Delta$, этот член дал бы вклад, пропорциональный $\cos \vartheta/r^2$. Это означало бы, в соответствии с уравнением Пуассона, что плотность распределения заряда, связанная с добавочным потенциалом, стала бы в окрестности данного иона бесконечной. Поскольку это недопустимо, соотношение (14) обосновано. Постоянная A равна

$$A = e_j/D, \tag{15}$$

где e_j обозначает заряд данного иона. Суммируя, мы получаем для потенциала движущегося иона

$$\psi = \frac{e_j}{D}\frac{e^{-\varkappa r}}{r} - \omega\frac{e_j}{D}\left(\frac{1}{2}e^{-\varkappa r} - \frac{d}{d(\varkappa r)}\frac{e^{-\varkappa r}}{\varkappa r} - \frac{1}{\varkappa^2 r^2}\right)\cos\vartheta. \tag{16}$$

§ 5. Распределение поля и заряда вокруг движущегося иона

Из формулы (16) для потенциала мы получаем с помощью уравнения Пуассона среднюю электрическую плотность ионной атмосферы. Для нее мы находим выражение

$$-\frac{1}{4\pi}e_j\varkappa^3\frac{e^{-\varkappa r}}{\varkappa r} + \frac{\omega}{2}\frac{1}{4\pi}e_j\varkappa^2 e^{-\varkappa r}\cos\vartheta.$$

Первый член отвечает статическому случаю ($\omega = 0$) и описывает центрально-симметричное распределение плотности, знак которого противоположен знаку ионного заряда e_j. Второй член дает изменение, обусловленное движением. Перед ионом ($\vartheta = 0$) знак соответствующей зарядовой плотности совпадает со знаком данного иона; позади иона ($\vartheta = \pi$) она имеет противоположный знак. Видно, таким образом, что, в соответствии с качественными соображениями нашей первой статьи, возникают запаздывающие силы. Для наглядности на рис. 1 изображена картина расположения силовых линий, обусловленных дополнительным потенциалом, возникшим из-за этого движения. Мы увидим, что вблизи начала координат, где считается расположенным заряд e_j, дополнительное поле однородно. Раз-

ложение дополнительного потенциала по степеням r подтверждает это и в то же время дает значение напряженности добавочного поля в начале координат. Из выражения для полного потенциала ψ мы имеем

$$\psi = \frac{e_j}{D}\frac{e^{-\varkappa r}}{r} + \frac{\omega\varkappa}{6}\frac{e_j}{D} r\cos\vartheta + \cdots \qquad (17)$$

Таким образом, вблизи начала координат добавочный потенциал равен

$$\frac{\omega\varkappa}{6}\frac{e_j}{D} r\cos\vartheta = \frac{\omega\varkappa}{6},$$

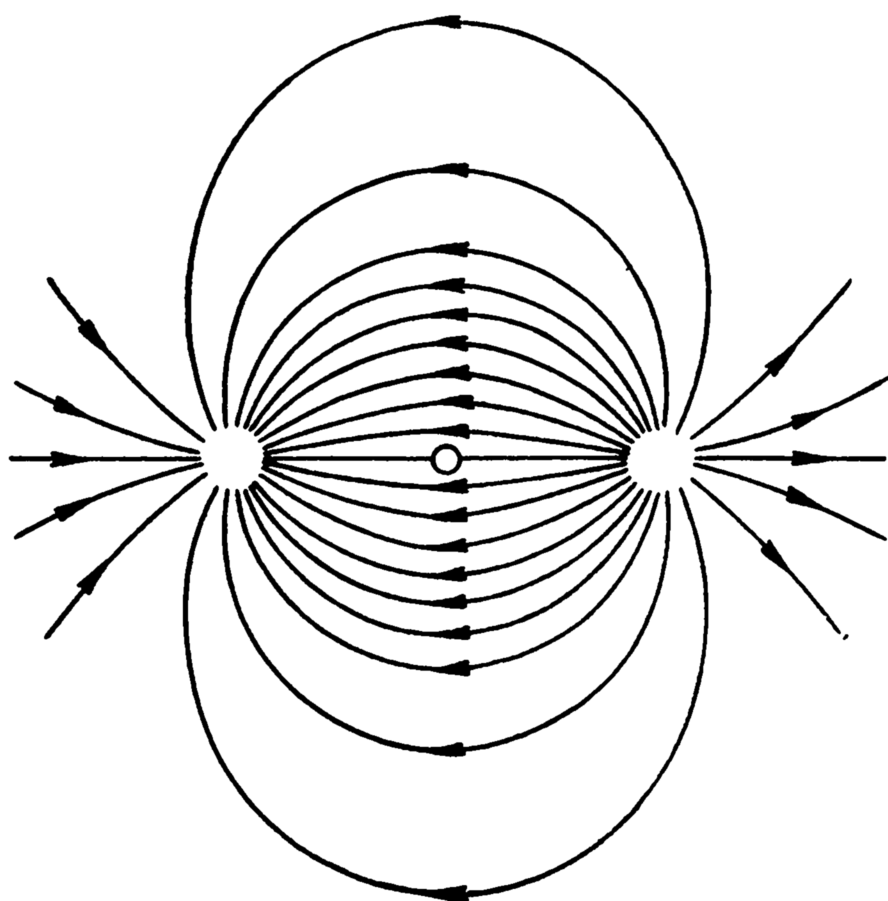


Рис. 1.

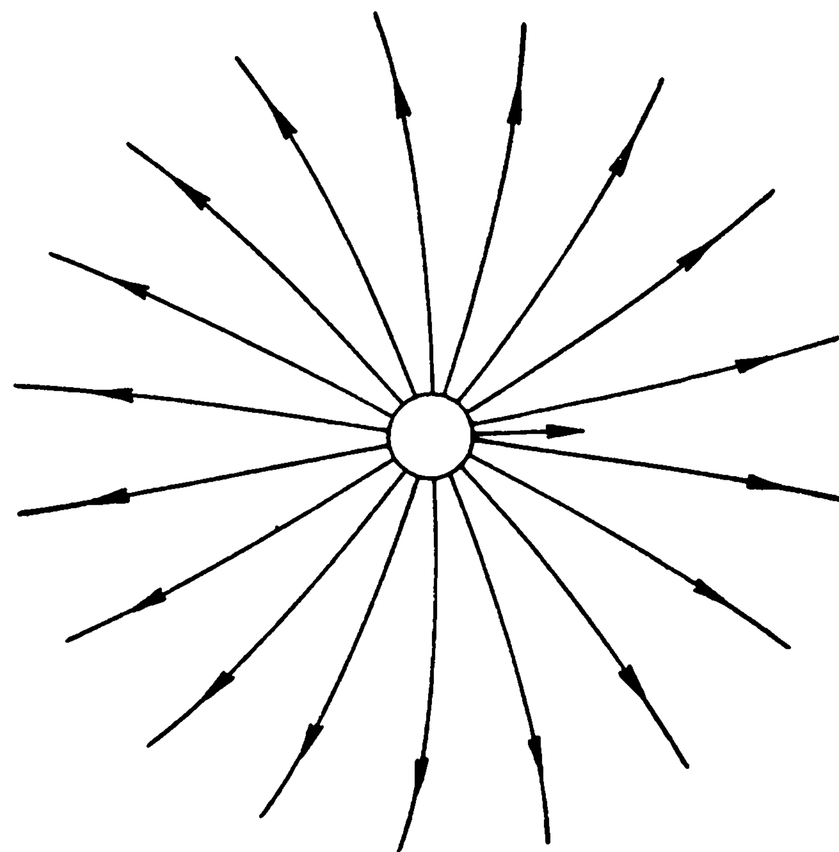


Рис. 2.

что отвечает значению напряженности поля

$$\mathfrak{E} = -\frac{\omega\varkappa}{6}\frac{e_j}{D}.$$

Таким образом, сила, возникающая вследствие конечного времени релаксации ионной атмосферы, равна

$$e_j\mathfrak{E} = -\frac{\omega\varkappa}{6}\frac{e_j^2}{D}. \qquad (18)$$

Во-первых, она независимо от знака e_j всегда запаздывает (на что указывает знак «—»). Во-вторых, она пропорциональна скорости v движущегося иона, поскольку, согласно (9), ω есть следующее сокращенное обозначение:

$$\omega = \rho v/kT.$$

Стало быть, она ведет себя как обычная сила трения. Средний коэффициент трения, фигурирующий в определении ω, равен, согласно (8),

$$\rho = \sum \bar{n}_i e_i^2 \sigma_i / \sum \bar{n}_i e_i^2.$$

Таким образом, если ионы имеют большую подвижность (ρ_i малы), ρ также мало, а значит мала и добавочная сила трения. Этого и следует ожидать, поскольку ионам с большой подвижностью требуется мало времени для создания ионной атмосферы и для них отклонение от стационарного распределения потенциала будет меньше. Диэлектрическая постоянная D в знаменателе (18) служит, как мы знаем, мерой уменьшения сил взаимодействия зарядов в диэлектрической среде. Рис. 2 наглядно иллюстрирует ход силовых линий полного поля. В статическом случае силовые линии были бы прямыми, направленными радиально от иона. Движение вызывает их изгиб, как если бы они следовали за движением иона, только с некоторым запаздыванием.

Чтобы получить некоторое представление относительно величины добавочной силы трения, связанной с движением, допустим, что все ρ_i равны. Тогда обычная сила трения иона в чистой воде была бы ρv, а отношение добавочной силы (18) к этой первоначальной силе будет

$$e_j^2\varkappa/6DkT.$$

Считая ион одновалентным, так что $e_j = \varepsilon = 4.77\cdot 10^{-10}$, и полагая (при 0° C) $D = 88.23$, $T = 273$ и $k = 1.346\cdot 10^{-16}$, мы получаем

$$e_j^2\varkappa/6DkT = 1.17\cdot 10^{-8}\varkappa.$$

Для раствора одновалентной соли с концентрацией γ (в молях на литр) мы нашли ранее, что обратная длина равна

$$\varkappa = 0.326\cdot 10^8\sqrt{\gamma}.$$

В этом случае мы получили бы

$$e_j^2\varkappa/6DkT = 0.382\sqrt{\gamma}.$$

Таким образом, мы видим, что добавочные силы, возникающие из-за конечности времени релаксации, становятся заметными по сравнению с обычными силами трения ионов уже при сравнительно малых концентрациях.

Б. ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКИЕ СИЛЫ

§ 6. Уравнение движения для растворителя

Известно, что в определенном приближении можно вычислять силы трения, действующие на ионы при движении таким образом, как если бы ионы представляли собой шарики, движущиеся в вязкой жидкости, в результате чего возникают потоки в соответствии с макроскопическими законами гидродинамики вязкой жидкости. Из рассчитанного таким путем движения жидкости получается закон Стокса, согласно которому возникающая сила трения равна

$$6\pi\eta bv,$$

где η обозначает коэффициент вязкости, а b — радиус движущейся сферы. Мы хотим начать с картины движущейся сферы, чтобы установить, меняется ли поток жидкости в присутствии ионов и каким образом. Поэтому нас будет интересовать не столько закон Стокса сам по себе, сколько те изменения, которые возникают из-за наличия ионов. Ввиду малых размеров ионов можно усомниться, применимы ли расчеты, базирующиеся на основных уравнениях гидродинамики. Мы думаем, что таким сомнением не надо придавать слишком большого значения, хотя с самого начала очевидно, что радиусы, которые нужно будет ввести в теорию, будут соответствовать истинным размерам ионов только по порядку величины. Это возражение не должно сказаться на применимости излагаемого ниже метода для расчета подвижности коллоидных частиц и влияния добавленного электролита.

Пусть ион с зарядом e_j, рассматриваемый как сфера радиуса b, движется со скоростью v в направлении оси x. Он будет тянуть за собой ионную атмосферу, где электричество распределено в среднем с определенной плотностью, которую можно найти по потенциалу ψ. Мы предположим, что этот потенциал имеет вид

$$\psi = \frac{e_j}{D}\frac{e^{-\varkappa r}}{r}, \tag{19}$$

т. е. что величина ψ определяется выражением для статического случая в пределе сильно разбавленных растворов; она удовлетворяет уравнению

$$\Delta\psi - \varkappa^2\psi = 0. \tag{20}$$

Движение иона со скоростью v происходит за счет электрического поля напряженности $\mathfrak{E}$, создающего ток, которое имеет компоненту только в направлении оси x, а именно, $\mathfrak{E}_x = X$.[в] Отличие от случая Стокса заключается в том, что теперь в каждом элементе объема жидкости имеются заряды ионной атмосферы, в результате чего внешнее поле напряженности $\mathfrak{E}$ создает объемную силу, изменяющую поток. Из того, что заряд атмосферы противоположен заряду иона, сразу следует, что поток жидкости изменится таким образом, что трение увеличится. Согласно уравнению Пуассона, плотность заряда есть

$$-\frac{D}{4\pi}\Delta\psi,$$

так что сила, действующая на единицу объема, равна

$$\mathfrak{F} = -\frac{D}{4\pi}\mathfrak{E}\Delta\psi = -\frac{D}{4\pi}\mathfrak{E}\varkappa^2\psi. \tag{21}$$

Как было указано в § 1, потенциал, окружающий движущийся ион, уже более не выражается точно формулой (19). Если мы все же, несмотря на это, пользуемся выражением (19), то потому, что рассматриваем, как отмечалось во введении, только предельный случай сильно разбавленных растворов. По той же самой причине можно разделить задачу, как это сде-

лано в разделах А и Б. Строго говоря, течение жидкости следовало бы учитывать при нахождении функции распределения (как указывалось в разделе А), а влияние неизвестной функции распределения на потенциал — при определении потока жидкости. Соответственно, строго говоря, нижеследующие уравнения образуют единую систему с написанными выше. Разделение на две самостоятельные системы — это только следствие ограничения малыми концентрациями.

Если скорость потока жидкости обозначить через $\mathfrak{v}$, то, согласно Стоксу, уравнения гидродинамики имеют вид

$$\eta \operatorname{rot}\operatorname{rot}\mathfrak{v} = -\operatorname{grad} p + \mathfrak{F}, \qquad (22)$$

$$\operatorname{div}\mathfrak{v} = 0,$$

где $\mathfrak{F}$ определяется из уравнений (19) и (21), а p обозначает давление.

Наша ближайшая задача — определить скорость жидкости $\mathfrak{v}$ как функцию пространственных координат. Для решения задачи будем считать, что ионная сфера покоится, а жидкость на больших расстояниях имеет скорость $-v$ в направлении x. Тогда истинное распределение скоростей можно получить, прибавляя постоянную скорость $+v$ в направлении x, что не влияет на поток относительно ионной сферы. Коль скоро распределение скоростей известно, вычисляются напряжения на поверхности сферы, а по ним делаются заключения о силах, действующих на ион.

Можно заметить, что аналогичным образом ранее действовал Гельмгольц при расчете явления электрофореза. Отличие состоит только в том, что мы детально определяем структуру ионной атмосферы с учетом ее толщины и распределения заряда, выражающегося через потенциал ψ, что соответствует двойному слою Гельмгольца.

§ 7. Общее выражение для распределения скоростей и давления

Взяв прежде всего дивергенцию от первого уравнения (22), мы получаем с учетом (21) и предположения относительно направления $\mathfrak{F}$, что

$$\Delta p = \operatorname{div}\mathfrak{F} = -\frac{DX}{4\pi}\Delta\frac{\partial\psi}{\partial x}. \qquad (23)$$

Частное решение этого уравнения есть

$$p = -\frac{DX}{4\pi}\frac{\partial\psi}{\partial x}.$$

К нему нужно прибавить общее решение уравнения

$$\Delta p = 0.$$

Введем полярные координаты (рис. 3) и положим

$$p = \left(A_0 + \frac{B_0}{r}\right) + \left(A_1 r + \frac{B_1}{r^2} - \frac{DX}{4\pi}\frac{d\psi}{dr}\right)\cos\vartheta, \qquad (24)$$

где A_0, B_0, A_1, B_1 обозначают произвольные постоянные, и воспользуемся соотношением

$$\frac{\partial \psi}{\partial x} = \frac{d\psi}{dr} \cos \vartheta.$$

Возьмем теперь ротор от первого уравнения (22) и сосредоточим наше внимание на циркуляции

$$\mathfrak{w} = \operatorname{rot} \mathfrak{v}. \tag{25}$$

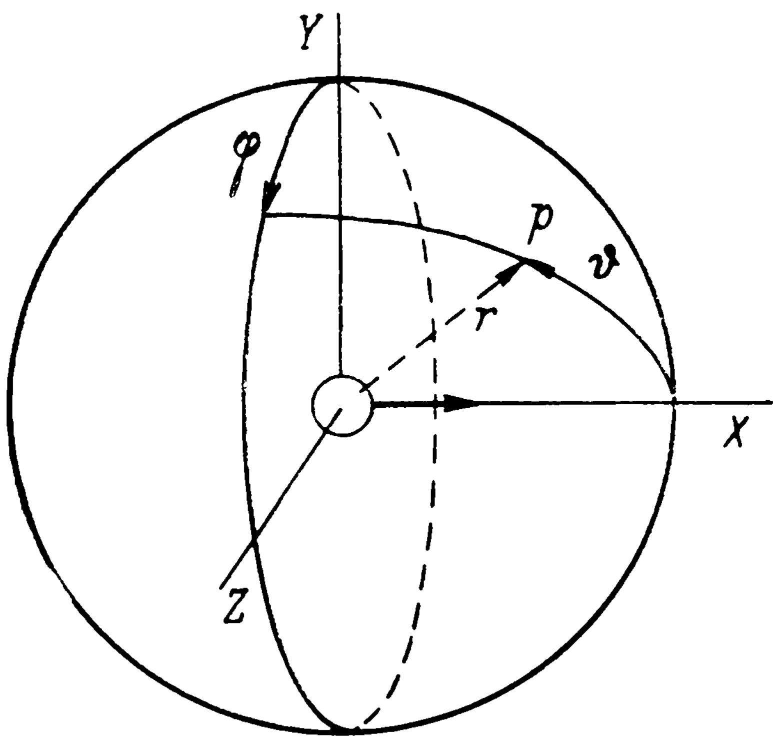


Рис. 3.

Для $\mathfrak{w}$ мы получаем уравнение

$$\eta \operatorname{rot} \operatorname{rot} \mathfrak{w} = \operatorname{rot} \mathfrak{F}. \tag{26}$$

В соответствии со сформулированными для данной задачи предположениями, в каждой меридиональной плоскости, содержащей ось x, потоки одинаковы. Таким образом, $\mathfrak{v}_r$ и $\mathfrak{v}_\vartheta$ отличны от нуля, тогда как $\mathfrak{v}_\varphi$ равно нулю. В общем случае три компоненты в направлениях r, ϑ и φ определяются в явном виде из (25) с помощью соотношений

$$\mathfrak{w}_r = \frac{1}{r \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \sin \vartheta \mathfrak{v}_\varphi - \frac{1}{r \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \mathfrak{v}_\vartheta,$$

$$\mathfrak{w}_\vartheta = \frac{1}{r \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \mathfrak{v}_r - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \mathfrak{v}_\varphi,$$

$$\mathfrak{w}_\varphi = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \mathfrak{v}_\vartheta - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \mathfrak{v}_r.$$

Из них явствует, что отлична от нуля только одна компонента $\mathfrak{w}$ в направлении φ (линии циркуляции образуют окружности вокруг оси x), т. е.

$$\mathfrak{w}_r = 0, \quad \mathfrak{w}_\vartheta = 0, \quad \mathfrak{w}_\varphi = \mathfrak{w}_\varphi.$$

Нам теперь нужно по известному вектору $\mathfrak{w}$ найти вектор $\operatorname{rot} \operatorname{rot} \mathfrak{w}$. Как легко убедиться, он также имеет одну только φ-компоненту, равную

$$(\operatorname{rot} \operatorname{rot} \mathfrak{w})_\varphi = -\frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r \mathfrak{w}_\varphi - \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \sin \vartheta \mathfrak{w}_\varphi.$$

Аналогичным образом, поскольку $\mathfrak{f}$ направлено вдоль оси x, $\operatorname{rot} \mathfrak{F}$ также имеет одну только φ-компоненту, равную

$$\operatorname{rot}_\varphi \mathfrak{F} = -\varkappa^2 \frac{DX}{4\pi} \sin \vartheta \frac{d\psi}{dr}.$$

Единственная отличная от нуля φ-компонента циркуляции должна удовлетворять уравнению

$$\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2} r\mathfrak{w}_\varphi + \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\sin\vartheta\mathfrak{w}_\varphi = -\varkappa^2\frac{DX}{4\pi\eta}\sin\vartheta\frac{d\psi}{dr}. \quad (27)$$

Полагая $\mathfrak{w}_\varphi$ пропорциональным $\sin\vartheta$ и рассматривая дифференциальное уравнение, которому должно удовлетворять ψ, мы сразу получаем решение

$$\mathfrak{w}_\varphi = \left(C_1 r + \frac{D_1}{r^2} - \frac{DX}{4\pi\eta}\frac{d\psi}{dr}\right)\sin\vartheta, \quad (28)$$

где C_1 и D_1 — постоянные, подлежащие определению.

Два результата — выражение (24) для давления и (28) для циркуляции — получены путем соответствующих дифференцирований основных уравнений (22) (применений операций div и rot). Теперь $\mathfrak{w}_\varphi$ и p нужно подставить в основные уравнения, чтобы удостовериться в совместности, а именно: получить из требований совместности соотношение между постоянными A_0, B_0, A_1, B_1, C_1, D_1.

Уравнение

$$\eta\,\mathrm{rot\,rot}\,\mathfrak{v} = -\mathrm{grad}\,p + \mathfrak{F} = -\mathrm{grad}\,p - \frac{D\mathfrak{E}}{4\pi}\varkappa^2\psi$$

можно расписать в виде трех уравнений для r-, ϑ- и φ-компонент соответственно. Можно убедиться, что третье уравнение, для φ-компоненты, приобретает вид $0 = 0$. Это отражает тот факт, что $\mathfrak{E}$ имеет только компоненты $\mathfrak{E}_r$ и $\mathfrak{E}_\vartheta$. Первые два уравнения имеют вид

$$\left(2\eta C_1 + 2\eta\frac{D_1}{r^3} - \frac{DX}{4\pi}\frac{2}{r}\frac{d\psi}{dr}\right)\cos\vartheta = \frac{B_0}{r^2} + \left(-A + \frac{2B_1}{r^3} + \frac{DX}{4\pi}\frac{d^2\psi}{dr^2}\right)\cos\vartheta - \frac{DX}{4\pi}\varkappa^2\psi\cos\vartheta,$$

$$\left(-2\eta C_1 + \eta\frac{D_1}{r^3} + \frac{DX}{4\pi}\frac{1}{r}\frac{d}{dr}r\frac{d\psi}{dr}\right)\sin\vartheta = \left(A_1 + \frac{B_1}{r^3} - \frac{DX}{4\pi}\frac{1}{r}\frac{d\psi}{dr}\right)\sin\vartheta + \frac{DX}{4\pi}\varkappa^2\psi\sin\vartheta. \quad (29)$$

Из них мы находим

$$B_0 = 0,\ A_1 + 2\eta C_1 = 0,\ B_1 - \eta D_1 = 0,$$

или

$$B_0 = 0, \quad C_1 = -\frac{A_1}{2\eta}, \quad D_1 = \frac{B_1}{\eta}. \quad (30)$$

в то время как члены, содержащие X, взаимно уничтожаются с учетом дифференциального уравнения для ψ. В итоге мы получаем из (24) и (28) с учетом (30)

$$p = A_0 + \left(A_1 r + \frac{B_1}{r^2} - \frac{DX}{4\pi}\frac{d\psi}{dr}\right)\cos\vartheta,$$

$$\mathfrak{w}_r = 0,$$

$$\mathfrak{w}_\vartheta = 0, \quad (31)$$

$$\mathfrak{w}_\varphi = \left(-\frac{A_1}{2\eta} r + \frac{B_1}{\eta}\frac{1}{r^2} - \frac{DX}{4\pi\eta}\frac{d\psi}{dr}\right)\sin\vartheta.$$

Осталось найти скорость $\mathfrak{v}$ из выражения для циркуляции

$$\mathfrak{w} = \operatorname{rot}\mathfrak{v},$$

разумеется, с учетом условия несжимаемости $\operatorname{div}\mathfrak{v} = 0$. Два искомых соотношения имеют вид

$$\mathfrak{w}_\varphi = \operatorname{rot}_\varphi\mathfrak{v} = \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r} r\mathfrak{v}_\vartheta - \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\mathfrak{v}_r = \left(-\frac{A_1}{2\eta} r + \frac{B_1}{\eta}\frac{1}{r^2} - \frac{DX}{4\pi\eta}\frac{d\psi}{dr}\right)\sin\vartheta,$$

$$\operatorname{div}\mathfrak{v} = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r} r^2\mathfrak{v}_r + \frac{1}{r\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\sin\vartheta\mathfrak{v}_\vartheta = 0. \quad (32)$$

Полагая

$$\mathfrak{v}_r = R_1\cos\vartheta, \quad \mathfrak{v}_\vartheta = R_2\sin\vartheta, \quad (33)$$

где R_1 и R_2 — две функции только от r, которые будут определены ниже, мы можем перейти от (32) к следующим уравнениям:

$$\frac{1}{r}\frac{d}{dr} rR_2 + \frac{R_1}{r} = -\frac{A_1}{2\eta} r + \frac{B_1}{\eta}\frac{1}{r^2} - \frac{DX}{4\pi\eta}\frac{d\psi}{dr}, \quad \frac{1}{r^2}\frac{d}{dr} r^2R_1 + 2\frac{R^2}{r} = 0.$$

Считая функциями, подлежащими определению, r^2R_1 и rR_2, мы получаем из написанной системы следующую:

$$\frac{d^2}{dr^2}(r^2R_1) - \frac{2}{r^2}(r^2R_1) = \frac{A_1}{\eta} r^2 - \frac{2B_1}{\eta}\frac{1}{r} + \frac{DX}{2\pi\eta} r\frac{d\psi}{dr},$$

$$(rR_2) + \frac{1}{2}\frac{d}{dr}(r^2R_1) = 0. \quad (34)$$

Отвечающее правой части решение первого из уравнений (33) имеет вид

$$r^2R_1 = \frac{A_1}{\eta}\frac{r^4}{10} + \frac{B_1}{\eta} r + \frac{DX}{2\pi\eta\varkappa^2} r\frac{d\psi}{dr}.$$

Правильность последнего члена, пропорционального X, явствует сразу из дифференциального уравнения, которому удовлетворяет ψ. К этому результату можно добавить решение однородного уравнения, так что в целом мы получаем

$$r^2R_1 = \frac{A_1}{\eta}\frac{r^4}{10} + \frac{B_1}{\eta} r + A_3r^2 + B_3\frac{DX}{2\pi\eta\varkappa^2} r\frac{d\psi}{dr},$$

вводя две новые постоянные, A_3 и B_3. Второе уравнение (33) сразу дает

$$rR_2 = -\frac{A_1}{2\eta}\frac{2}{5} r^3 - \frac{B_1}{2\eta} - A_3 r + \frac{B_3}{2}\frac{1}{r^2} - \frac{DX}{4\pi\eta\varkappa^2}\frac{d}{dr} r\frac{d\psi}{dr}.$$

Принимая во внимание уравнения (33) и подставляя p из (31), мы получаем окончательно следующее распределение скоростей и давления, удовлетворяющее уравнениям гидродинамики:

$$\mathfrak{v}_r = \left(\frac{A_1}{\eta}\frac{r^2}{10} + \frac{B_1}{\eta}\frac{1}{r} + A_3 + B_3\frac{1}{r^3} + \frac{DX}{2\pi\eta\varkappa^2}\frac{1}{r}\frac{d\psi}{dr}\right)\cos\vartheta,$$

$$\mathfrak{v}_\vartheta = \left(-\frac{A_1}{\eta}\frac{r^2}{5} - \frac{B_1}{2\eta}\frac{1}{r} - A_3 + \frac{B_3}{2}\frac{1}{r^3} - \frac{DX}{4\pi\eta\varkappa^2}\frac{1}{r}\frac{d}{dr}r\frac{d\psi}{dr}\right)\sin\vartheta, \qquad (35)$$

$$\mathfrak{v}_\varphi = 0,$$

$$p = A_0 + \left(A_1 r + \frac{B}{r^2} - \frac{DX}{4\pi}\frac{d\psi}{dr}\right)\cos\vartheta.$$

§ 8. Учет граничных условий. Полная сила

Согласно нашему предположению, на больших расстояниях скорость параллельна оси x и равна по величине $-v$. Это значит, что $\mathfrak{v}_r$ и $\mathfrak{v}_\vartheta$ асимптотически стремятся к

$$\mathfrak{v}_r = -v\cos\vartheta, \quad \mathfrak{v}_\vartheta = v\sin\vartheta.$$

Сравнение с (35) дает, что, следовательно,

$$A_1 = 0, \; A_3 = -v.$$

За исключением A_0 — постоянной, играющей роль только для абсолютного определения давления, которую, стало быть, можно, не нарушая общности, положить равной нулю, пока остаются неопределенными постоянные B_1 и B_3. Они определяются из условия обращения в нуль $\mathfrak{v}_r$ и $\mathfrak{v}_\vartheta$ на поверхности сферы (радиуса b), и их можно найти из следующих двух уравнений[г]:

$$\frac{B_1}{\eta}\frac{1}{b} + B_3\frac{1}{b^3} = v - \frac{DX}{2\pi\eta\varkappa^2}\left(\frac{1}{r}\frac{d\psi}{dr}\right)_{r=b},$$
$$\frac{B_1}{\eta}\frac{1}{b} - B_3\frac{1}{b^3} = 2v - \frac{DX}{2\pi\eta\varkappa^2}\left(\frac{1}{r}\frac{d}{dr}r\frac{d\psi}{dr}\right)_{r=b}. \qquad (36)$$

С учетом дифференциального уравнения для ψ мы получаем

$$\frac{B_1}{\eta}\frac{1}{b} = \frac{3}{2}v - \frac{DX}{4\pi\eta}(\psi)_{r=b},$$
$$B_3\frac{1}{b^3} = -\frac{1}{2}v + \frac{DX}{4\pi\eta}\left[\frac{d^2\psi}{d(\varkappa r)^2}\right]_{r=b}. \qquad (36')$$

Таким образом, мы нашли все постоянные, какие нужно, и теперь можно вычислить упругие напряжения, которые действуют на элемент поверхности. Сила, действующая на сферу, будет направлена по x и будет действовать на элемент поверхности с нормалью r. Мы, таким образом, хотим вычислить компоненту упругого напряжения, которая в обычных обозначениях есть p_{rx}.

Мы имеем

$$p_{rx} = p_{xx}\frac{x}{r} + p_{yx}\frac{y}{r} + p_{zx}\frac{z}{r}$$

и

$$p_{xx} = -p - 2\eta\frac{\partial \mathfrak{v}_x}{\partial x},$$

$$p_{yx} = \eta\left(\frac{\partial \mathfrak{v}_y}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{v}_x}{\partial y}\right),$$

$$p_{zx} = \eta\left(\frac{\partial \mathfrak{v}_z}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{v}_x}{\partial z}\right)$$

и, наконец,

$$\mathfrak{v}_x = \mathfrak{v}_r \cos\vartheta - \mathfrak{v}_\vartheta \sin\vartheta,$$

$$\mathfrak{v}_y = (\mathfrak{v}_r \sin\vartheta + \mathfrak{v}_\vartheta \cos\vartheta)\cos\varphi,$$

$$\mathfrak{v}_z = (\mathfrak{v}_r \sin\vartheta + \mathfrak{v}_\vartheta \cos\vartheta)\sin\varphi.$$

Так путем довольно длинного, но элементарного расчета можно с помощью выражений (35) для $\mathfrak{v}$ и p вычислить p_{rx}. С учетом равенства $A_0 = 0$ и дифференциального уравнения для ψ мы получаем[д]

$$p_{rx} = \left[\left(B_3\frac{3}{r^4} + \frac{DX}{4\pi\eta\varkappa^2}\frac{d^3\psi}{dr^3}\right) - \left(\frac{B_1}{\eta}\frac{3}{r^2} + B_3\frac{9}{r^4} - \right.\right.$$
$$\left.\left. - \frac{6DX}{4\pi\eta\varkappa^2}\left(\frac{1}{r}\frac{d^2\psi}{dr^2} - \frac{1}{r^2}\frac{d\psi}{dr}\right)\cos^2\vartheta\right]\eta. \quad (37)$$

Сила в направлении x, действующая на сферу радиуса r, получается интегрированием p_{rx} по поверхности сферы ($d\sigma$ — элемент поверхности) и оказывается равной

$$\int p_{rx}\,d\sigma = 4\pi\eta\left(-\frac{B_1}{\eta} + \frac{DX}{4\pi\eta}r^2\frac{d\psi}{dr}\right). \quad (38)$$

Сюда можно подставить постоянную B_1 из (36′) и положить r равным b. Мы получим

$$\int p_{rx}\,d\sigma = -6\pi\eta v b + DXb\left[\frac{d}{dr}(r\psi)\right]_{r=b}. \quad (38')$$

Наконец, для расчета можно воспользоваться полученным выше выражением для потенциала ψ, окружающего ион с зарядом e_j:

$$\psi = \frac{e_j}{D}\frac{e^{-\varkappa r}}{r}.$$

Так мы получим для силы K_x, действующей на ион радиуса b в направлении x:

$$K_x = -6\pi\eta v b - e_j X\varkappa b. \quad (39)$$

Видно, что вдобавок к силе Стокса $6\pi\eta v b$ возникает сила, обусловленная электрофорезом. Она возрастает с $\varkappa$, т. е. с ростом концентрации. Отно-

шение этой добавочной силы к силе e_jX, действующей на ион в чистом растворителе, равно $\varkappa b$, т. е. отношению радиуса иона к средней толщине ионной атмосферы. Мы видели ранее, что, например, для одновалентной соли, растворенной в воде,

$$\varkappa = 0.326 \cdot 10^8 \sqrt{\gamma},$$

где γ обозначает концентрацию в молях на литр.

Тогда расчет дает для этого отношения в данном случае

$$\varkappa b = 0.326 \cdot 10^8 b \sqrt{\gamma}.$$

Поскольку b порядка 10^{-8} см, то можно оценить, что электрофоретическая сила, так же как и ионная сила, играет роль уже при малых концентрациях. С тем обстоятельством, что обе силы пропорциональны корню из концентрации (если ограничиться предельным случаем низких концентраций), и связана та роль, которую квадратный корень из концентрации играет в случае проводимости. Эта пропорциональность следует из того факта, что толщина ионной атмосферы обратно пропорциональна квадратному корню из концентрации, а это в свою очередь следует по существу из того, что ионы взаимодействуют по закону Кулона, где фигурирует квадрат расстояния.

В. ПРОВОДИМОСТЬ

§ 9. Коэффициент проводимости

Пусть внешнее поле напряженности X действует в направлении x на ион с зарядом e_j. Пусть ион находится в растворе, каждый кубический сантиметр которого содержит $n_1, \ldots, n_i, \ldots, n_s$ ионов [1] с зарядами $e_1, \ldots, e_i, \ldots, e_s$. Вследствие конечности времени релаксации, требующегося для непрерывной перестройки ионной атмосферы вокруг движущегося иона, к силе e_jX, нужно, в соответствии с (18), прибавить величину

$$-\frac{1}{6}\omega_j\varkappa\frac{e_j^2}{D}.$$

Полная сила

$$e_jX - \frac{1}{6}\omega_j\varkappa\frac{e_j^2}{D} \tag{40}$$

стремится привести ион в движение и сообщить ему такую скорость, чтобы установилось равновесие с полной силой трения. Однако вследствие электрофоретического эффекта полная сила трения превышает вычисленную по формуле Стокса. Согласно (39), она равна

$$-6\pi\eta b_j v_j - e_j X \varkappa b_j, \tag{41}$$

[1] В разделе А те же самые величины обозначались $\bar{n}_i$; ниже, однако, мы можем опустить черту, что не приведет к недоразумениям.

где v_j обозначает скорость иона, а b_j — его радиус. Скорость можно определить из условия, что сумма сил должна быть равна нулю, т. е. из уравнения

$$e_j X - \frac{1}{6}\omega_j \varkappa \frac{e_j^2}{D} - 6\pi\eta b_j v_j - e_j X \varkappa b_j = 0. \qquad (42)$$

Здесь ω_j есть введенное в разделе А сокращенное обозначение для

$$\omega_j = \rho v_j / kT.$$

Далее, зная индивидуальные коэффициенты трения ρ_j, мы получаем средний коэффициент ρ по формуле

$$\rho = \sum n_i e_i^2 \rho_i / \sum n_i e_i^2, \qquad (43)$$

где $\varkappa$ имеет прежнее значение, а именно

$$\varkappa^2 = \frac{4\pi}{DkT} \sum n_i e_i^2. \qquad (44)$$

Для бесконечно малых концентраций $\varkappa = 0$, а значит,

$$e_i X - 6\pi\eta b_j v_j = 0,$$

и, следовательно, скорость нужно определять из обычного уравнения, где, с учетом определения ρ_j,

$$6\pi\eta b_j = \rho_j.$$

С учетом этого мы получаем из (42) во втором приближении, т. е. для конечных концентраций:

$$v_j = \frac{e_j X}{\rho_j}\left(1 - \frac{\rho}{\rho_j}\frac{e_j^2 \varkappa}{6DkT} - b_j \varkappa\right). \qquad (45)$$

Удельная проводимость λ (в электростатических единицах) дается, как известно, выражением

$$\lambda = \frac{1}{X} \sum n_j e_j v_j.$$

Отсюда с учетом (45) получается

$$\lambda = \sum \frac{n_j e_j^2}{\rho_j} - \varkappa\left(\sum \frac{n_j e_j^4}{6DkT}\frac{\rho}{\rho_j^2} + \sum \frac{n_j e_j^2}{\rho_j} b_j\right). \qquad (46)$$

Обозначая удельную проводимость при бесконечном разведении через λ_0 имеем

$$\lambda_0 = \sum \frac{n_j e_j^2}{\rho_j}.$$

Определим, далее, коэффициент проводимости

$$\frac{\lambda_0 - \lambda}{\lambda_0} = 1 - f_\lambda$$

таким образом, что он, как обычно, служит мерой относительного изменения проводимости с ростом концентрации. С учетом соотношений (43) и (44), определяющих средние значения ρ и $\varkappa$, и заменяя везде индекс суммирования j на i, мы получаем

$$1 - f_\lambda = \left(\frac{4\pi}{DkT}\sum n_i e_i^2\right)^{1/2} \times$$
$$\times\left(\frac{\sum n_i e_i^2 \rho_i}{\sum n_i e_i^2}\frac{\sum \frac{n_i e_i^4}{6DkT\rho_i^2}}{\sum \frac{n_i e_i^2}{\rho_i}} + \frac{\sum \frac{n_i e_i^2}{\rho_i} b_i}{\sum \frac{n_i e_i^2}{\rho_i}}\right). \tag{47}$$

Формула (47) не основана на каком-либо специальном предположении относительно природы растворенных веществ, она, например, применима и к смесям. Нередко, однако, встречаются случаи, когда в 1 см^3 растворено n молекул одной определенной соли. Если каждая из этих молекул диссоциирует на

$$\nu_1, \ \ldots, \ \nu_i, \ \ldots, \ \nu_s$$

ионов с валентностями

$$z_1, \ \ldots, \ z_i, \ \ldots, \ z_s,$$

уравнение (47) в этом частном случае принимает вид

$$1 - f_\lambda = \left(\frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT}\nu n\right)^{1/2}\left(\frac{\varepsilon^2}{6DkT}w_1 + bw_2\right). \tag{48}$$

Здесь ε обозначает заряд электрона, а

$$\nu = \sum \nu_i \tag{48'}$$

— полное число ионов, на которое диссоциирует молекула. Величины w_1 и w_2, которые определяются соотношениями

$$w_1 = \frac{\sum \nu_i z_i^2 \theta_i}{\sqrt{\nu \sum \nu_i z_i^2}}\frac{\sum \nu_i z_i^2 \rho_i^{-2}}{\sum \nu_i z_i^2 \rho_i^{-1}},$$
$$w_2 = \sqrt{\sum \nu_i z_i^2 \nu^{-1}}, \tag{48''}$$

мы будем называть факторами валентности.

Кроме того, вместо диаметров ионов $2b_i$ мы ввели средний ионный диаметр $2b$ согласно следующему определению:

$$b = \frac{\sum \nu_i z_i^2 b_i \rho_i^{-1}}{\sum \nu_i z_i^2 \rho_i^{-1}}. \tag{48'''}$$

§ 10. Обсуждение поведения коэффициента проводимости

Согласно формуле (48), $1 - f_\lambda$ пропорционально $\sqrt{n}$, т. е. квадратному корню из концентрации. Таким образом, теория подтверждает закон Кольрауша, о котором шла речь во введении.

Кроме того, соотношение (48) показывает, что $1 - f_\lambda$ связано с диэлектрической постоянной растворителя. Эта зависимость не совсем простая, поскольку $1 - f_\lambda$ представляет собой сумму двух членов, из которых один пропорционален $D^{-3/2}$, а другой — $D^{-1/2}$. Мы можем только утверждать, что при заданной концентрации теория дает тем бóльшие отклонения от предельной проводимости, чем меньше диэлектрическая постоянная растворителя. Этот вывод качественно согласуется с экспериментальными результатами Вальдена. Полученное им правило будет рассмотрено более детально в разделе Г.

Для воды в качестве растворителя при температуре 18 °С мы имеем, согласно общей формуле Друде [6] (t — температура, в °С):

$$D = 88.23 - 0.4044t + 0.001035t^2,$$

откуда следует, что при 18°С

$$D = 81.29.$$

Если далее положить $\varepsilon = 4.77 \cdot 10^{-10}$, $k = 1.346 \cdot 10^{-16}$, $T = 291$ К и обозначить через γ концентрацию соли в молях на литр, так что

$$n = 6.06 \cdot 10^{20} \gamma,$$

то мы можем сосчитать множители в формуле (48) и получим для водных растворов

$$1 - f_\lambda = (0.278\, w_1 + 0.233 \cdot 10^8\, b w_2) \sqrt{\nu\gamma}. \tag{49}$$

Интересно сравнить коэффициент проводимости f_λ с найденным ранее осмотическим коэффициентом f_0. Для воды при 18 °С мы на основании сказанного выше получаем

$$1 - f_0 = 0.278 w \sqrt{\nu\gamma}, \tag{50}$$

где фактор валентности, необходимый для расчета осмотического коэффициента, есть

$$w = \left(\frac{\sum \nu_i z_i^2}{\nu} \right)^{3/2} \tag{50'}$$

Таким образом, в самом деле между f_λ и f_0 существует связь. Но она не проста, и если известно f_λ, то нельзя сделать выводы относительно f_0 иначе как по порядку величины. Этому мешают два обстоятельства: во-первых, фактор валентности w в f_0 можно определить по одним только валентностям, в то время как фактор валентности w_1 в f_λ, согласно (48″),

содержит также отношение подвижностей; во-вторых, как явствует, например, из (49), для расчета f_λ нужно знать еще средний диаметр иона $2b$, и если считать правильным соотношение

$$\rho_i = 6\pi\eta b_i,$$

которое получается из формулы Стокса, то дело сводится к тому, что для вычисления второго члена в f_λ опять нужно знать подвижности. Как мы полагаем, нужно считать невероятным противоположное мнение Гхоша, согласно которому f_0 и f_λ всегда взаимно зависимы по своей величине. Впрочем, это уже ясно с самого начала из физических соображений.

Характерное различие в поведении f_0 и f_λ можно иллюстрировать следующим образом. Поскольку в выражение для f_0 входят только числа диссоциировавших частиц ν_i и валентности z_i, все соли, диссоциирующие аналогичным образом, должны в пределе малых концентраций обнаруживать одинаковое отклонение от осмотического давления, вычисленного по классической теории. Поскольку, однако, f_λ зависит от подвижностей, отклонение проводимости от предельного значения обнаружит индивидуальные различия даже в пределе малых концентраций и для солей, диссоциирующих одинаковым образом. В разделе Г мы сможем доказать с помощью экспериментальных данных, что это действительно так и что противоположное утверждение теории Гхоша не выполняется на практике.

Сейчас мы приведем данные относительно факторов валентности для трех типов солей: KCl, K_2SO_4 и $MgSO_4$. Данные по w_2 приводятся в табл. 1.

Таблица 1

Тип соли	w_2
KCl	$\sqrt{1} = 1$
K_2SO_4	$\sqrt{2} = 1.414$
$MgSO_4$	$\sqrt{4} = 2$

Фактор валентности w_1 зависит также от подвижностей; он содержит, как мы сейчас увидим, только их отношения.

а) Для одновалентных солей (типа KCl)

$$w_1 = \frac{\rho_1 + \rho_2}{2} \frac{1/\rho_1^2 + 1/\rho_2^2}{1/\rho_1 + 1/\rho_2} \tag{51}$$

Если положить

$$\sigma_1 = \frac{\rho_1}{\rho_1 + \rho_2}, \quad \sigma_2 = \frac{\rho_2}{\rho_1 + \rho_2}, \tag{52}$$

причем

$$\sigma_1 + \sigma_2 = 1,$$

так что σ — безразмерные величины, то

$$w_1 = \frac{1}{2}\frac{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}{\sigma_1\sigma_2} = \frac{1}{2}\left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2} + \frac{\sigma_2}{\sigma_1}\right). \tag{53}$$

При одинаковых коэффициентах трения $\sigma_1 = \sigma_2$ и $w_1 = 1$. Если коэффициенты трения различны, то $w_1 > 1$. Таким образом, чем больше различаются подвижности, тем больше будет первый член в $1 - f_\lambda$. Некоторую ориентировку относительно значений w_1 для различных отношений σ можно получить из табл. 2 для одно-одновалентных солей.

Таблица 2

Тип соли — KCl

σ_1	σ_2	w_1
0.1	0.9	4.55
0.2	0.8	2.12
0.3	0.7	1.38
0.4	0.6	1.08
0.5	0.5	1
0.6	0.4	1.08
0.7	0.3	1.38
0.8	0.2	2.12
0.9	0.1	4.55

Таблица 3

Тип соли — K_2SO_4

σ_1	σ_2	w_1
0.1	0.9	8.05
0.2	0.8	4.24
0.3	0.7	3.55
0.4	0.6	3.68
0.5	0.5	4.24
0.6	0.4	5.22
0.7	0.3	6.87
0.8	0.2	10.1
0.9	0.1	18.8

Минимум получается при $\rho_1 = \rho_2$.

б) Для двух-одновалентных солей (типа K_2SO_4) мы получаем аналогичным образом

$$w_1 = \frac{2\rho_1 + 4\rho_2}{3\sqrt{2}}\,\frac{2/\rho_1^2 + 16/\rho_2^2}{2/\rho_1 + 4/\rho_2} = \frac{\sqrt{2}}{3}\,\frac{\sigma_1 + 2\sigma_2}{2\sigma_1 + \sigma_2}\left(8\frac{\sigma_1}{\sigma_2} + \frac{\sigma_2}{\sigma_1}\right). \tag{53'}$$

Здесь индекс 1 относится к одновалентному, а индекс 2 — к двухвалентному иону. Численные значения приводятся в табл. 3.

Минимальное значение $w_1 = 3.53$ достигается при $\rho_1 = 0.48\rho_2$.

в) Наконец, для двух-двухвалентных солей (типа $MgSO_4$) справедлива следующая формула:

$$w_1 = 4(\rho_1 + \rho_2)\frac{1/\rho_1^2 + 1/\rho_2^2}{1/\rho_1 + 1/\rho_2} = 4\left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2} + \frac{\sigma_2}{\sigma_1}\right), \tag{53''}$$

так что в этом случае факторы валентности просто в 8 раз больше значений, приведенных в табл. 2. Минимальные значения факторов валентности для трех типов солей равны соответственно 1, 3.53 и 8.

Плавное возрастание $1 - f_\lambda$ с ростом валентности, требуемое теорией, качественно согласуется с тем, что для одинаковых эквивалентных концентраций отклонения от предельной проводимости тем сильнее, чем больше валентность растворенных ионов.

Г. СРАВНЕНИЕ С ДАННЫМИ ОПЫТОВ

§ 11. Одно-одновалентные соли, растворенные в воде

Для проверки предельного закона для одно-одновалентных солей имеется сравнительно большой и очень тщательно изученный материал, существованию которого мы обязаны многолетней работе Кольрауша. Известно, что именно на основании этого материала Кольрауш вывел свой закон [7], согласно которому $1 - f_\lambda \backsim \sqrt{\gamma}$.

Закон Кольрауша впечатляюще демонстрируется на диаграмме в упомянутой книге Кольрауша и Хольборна, где эквивалентная проводимость отложена как функция квадратного корня из концентрации. Поэтому излишне делать какие-либо замечания по этому поводу, кроме утверждения, что благодаря полученным результатам этот закон получил также и теоретическое подтверждение. Кроме того, должно представлять интерес численное значение коэффициента пропорциональности.

Далее мы будем везде пользоваться так называемой молярной проводимостью, а не эквивалентной проводимостью. Определим первую величину как отношение удельной проводимости к числу молей, растворенных в 1 см^3, $\gamma/1000$. Для одно-одновалентных солей молярная и эквивалентная проводимости равны. Чтобы определить коэффициент проводимости f_λ, положим

$$\lambda = \lambda_0 f_\lambda,$$

где λ_0 — проводимость, которую имел бы раствор, если бы ионы двигались так же, как при бесконечном разведении. В общем случае

$$\lambda_0 = \sum n_i e_i^2 \rho_i^{-1}.$$

Если в 1 см^3 растворено n молекул соли, каждая из которых диссоциирует на

$$\nu_1, \ldots, \nu_i, \ldots, \nu_s$$

ионов с валентностями

$$z_1, \ldots, z_i, \ldots, z_s,$$

то

$$\lambda_0 = n\varepsilon^2 \sum \frac{\nu_i z_i^2}{\rho_i},$$

где ε — заряд электрона. Далее,

$$n = N \frac{\gamma}{1000},$$

где $N = 6.06 \cdot 10^{23}$ — число Лошмидта. Обозначая молярную проводимость через Λ, мы имеем

$$\Lambda = \frac{1000\lambda}{\gamma} = f_\lambda N \varepsilon^2 \sum \frac{\nu_i z_i^2}{\rho_i}. \tag{54}$$

Молярная проводимость при бесконечном разведении, которая будет обозначаться Λ_0, равна

$$\Lambda_0 = N\varepsilon^2 \sum \frac{\nu_i z_i^2}{\rho_i}. \tag{54'}$$

Выражения для Λ и Λ_0 обычно даются не в электростатических единицах, как в этих формулах, а в единицах «$\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2$». Обозначая проводимости в этих практических единицах через Λ и Λ_0, мы имеем

$$\overline{\Lambda} = \frac{\Lambda}{9\cdot 10^{11}}, \quad \overline{\Lambda}_0 = \frac{\Lambda_0}{9\cdot 10^{11}}.$$

В нижеследующих таблицах все величины даны в этих практических единицах.

Пропорциональность корню из концентрации — это только предельный закон, отклонения от которого с ростом концентрации увеличиваются. Поэтому из числа значений $\overline{\Lambda}$, приведенных Кольраушем [8], мы выбрали 6 наименьших доступных концентраций, а именно: $\gamma = 0.0001$, 0.0002, 0.0005, 0.001, 0.002 и 0.005 — и представили $\overline{\Lambda}$ в следующем виде:

$$\overline{\Lambda} = \overline{\Lambda}_0 - \alpha\sqrt{2\gamma} + \beta\cdot 2\gamma, \tag{55}$$

где каждый из коэффициентов $\overline{\Lambda}_0$, α и β определялся по методу наименьших квадратов. Для одно-одновалентных солей согласие получается очень хорошим, как видно из табл. 4, относящейся к растворам KCl.

Таблица 4

2γ	$\sqrt{2\gamma}$	$\overline{\Lambda}_{выч}$	$\overline{\Lambda}_{набл}$	Δ, %
0.0002	0.0141142	129.09	129.07	—0.02
0.0004	0.020000	128.75	128.77	+0.02
0.0010	0.031623	128.08	128.11	+0.03
0.0020	0.044721	127.34	127.34	0.00
0.0040	0.063246	126.32	126.31	—0.01
0.0100	0.100000	124.39	124.41	+0.02
0.0200	0.14142	122.36	122.43	+0.07
0.0400	0.20000	119.75	119.96	+0.21
0.1000	0.31623	115.51	115.75	+0.24

В первом и втором столбцах приведены 2γ и $\sqrt{2\gamma}$ соответственно, в третьем — рассчитанная, а в четвертом — наблюдавшаяся молярная проводимость; последний столбец содержит разность между этими двумя величинами. Таблица разделена на две части горизонтальной линией; часть ниже линии не использовалась для расчета трех коэффициентов:

$\overline{\Lambda}_0$, α и β. Формула для $\overline{\Lambda}_{выч}$, полученная по методу наименьших квадратов, имеет вид

$$\overline{\Lambda}_{выч} = 129.93 - 59.94\sqrt{2\gamma} + 45.3\,(2\gamma).$$

Табл. 5 в первом столбце содержит формулы 18 солей, для которых выполнялись расчеты. Во втором, третьем и четвертом столбцах даны так определенные значения $\overline{\Lambda}_0$, α и β. Пятый столбец содержит отношение $\alpha/\overline{\Lambda}_0$. Все значения приведены для температуры 18 °C.

Таблица 5

Соль	$\overline{\Lambda}_0$	α	β	$\alpha/\overline{\Lambda}_0$	$0.278 w_1$	$10^8 b$
LiCl	98.93	57.35	71.4	0.580	0.342	1.02
$LiIO_3$	67.35	48.33	36.6	0.718	0.278	1.89
$LiNO_3$	95.24	56.27	71.5	0.591	0.332	1.11
NaF	90.05	50.42	23.1	0.557	0.278	1.20
NaCl	108.89	54.69	34.9	0.502	0.301	0.85
$NaIO_3$	77.42	51.39	34.2	0.664	0.286	1.62
$NaNO_3$	105.34	58.27	52.7	0.553	0.295	1.11
KF	111.29	55.88	44.9	0.502	0.292	0.90
KCl	129.93	59.94	45.3	0.461	0.278	0.79
KBr	132.04	62.17	55.9	0.471	0.278	0.83
KI	130.52	51.53	—16.6	0.395	0.278	0.50
KIO_3	98.41	54.18	19.6	0.551	0.338	0.92
$KClO_3$	119.47	58.16	14.4	0.487	0.281	0.88
KNO_3	126.46	65.67	59.3	0.519	0.278	1.04
KCNS	121.04	54.10	10.9	0.445	0.281	0.71
CsCl	133.08	53.75	—26.4	0.404	0.278	0.54
$AgNO_3$	115.82	62.35	43.2	0.558	0.281	1.19
$TlNO_3$	127.55	63.40	—14.1	0.497	0.279	0.94

Далее, интересно сравнить измерения Кольрауша и других исследователей. С этой целью обратимся к рис. 4. На нем изображена проводимость KCl как функция $\sqrt{2\gamma}$ по данным Кольрауша, показанным кружками, и предельная прямая линия по табл. 5. Данные последующих опытов Вейланда [9], покрывающие интервал от $\gamma = 10^{-5}$ до $\gamma = 10^{-3}$, показаны крестиками. Возникает впечатление, что данные Кольрауша превосходны.

Для нас представляет особый интерес отношение $\alpha/\overline{\Lambda}_0$ в пятом столбце. Из определения f_λ следует, что

$$1 - f_\lambda = \frac{\alpha}{\overline{\Lambda}_0}\sqrt{2\gamma}.$$

Из таблицы видно, что $\alpha/\overline{\Lambda}_0$ меняется от 0.395 для KI до 0.718 для $LiIO_3$, так что несомненно предельный закон не один и тот же для разных одно-одновалентных солей, как можно было бы ожидать по теории Гхоша.

Согласно теории, изложенной здесь, из (49) вытекает следующее соотношение:

$$1 - f_\lambda = (0.278 w_1 + 0.233 \cdot 10^8 b) \sqrt{2\gamma},$$

где, согласно табл. 1, значение w_2 было взято равным единице, тогда как фактор валентности w_1 должен вычисляться по формуле (51) или (53) и, следовательно, зависит от отношения двух подвижностей. Мы определяем подвижность L_i как вклад в (54′) от одного иона, так что

$$L_i = N\varepsilon^2 \frac{z_i^2}{\rho_i}. \quad (56)$$

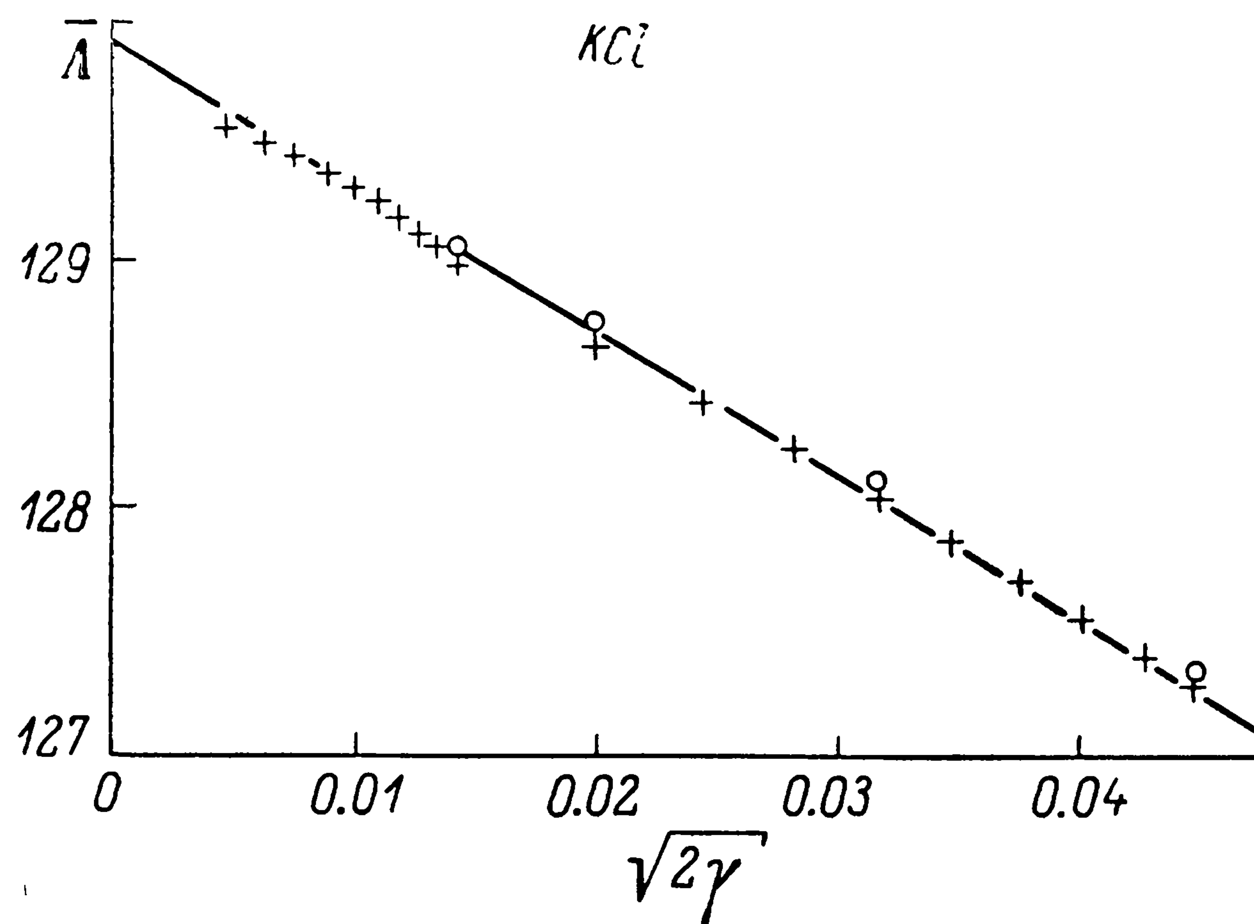


Рис. 4.

Значит,

$$\Lambda_0 = \sum \nu_i L_i. \quad (57)$$

Подвижности, выраженные в практических единицах, опять обозначаются $\bar{L}$, так что

$$\bar{L}_i = \frac{L_i}{9 \cdot 10^{11}}.$$

Отсюда, согласно (53),

$$w_1 = \frac{1}{2} \left(\frac{L_2}{L_1} + \frac{L_1}{L_2} \right). \quad (58)$$

Мы считали полезным пользоваться по возможности одними и теми же данными и потому вычисляли подвижности на основе значений предельной проводимости $\bar{\Lambda}_0$, приведенных в табл. 5. Отношение чисел переноса

[10] для K и Cl 0.497 : 0.503 считалось абсолютно точным. Тогда при расчете подвижностей ионов суммы квадратов отклонений предельных проводимостей, вычисленных по этим подвижностям по значениям $\overline{\Lambda_0}$, приведенным в табл. 5, имели минимум. Таким путем мы получили:

	Li	Na	K	Cs	Ag	Tl	
$L =$	33.46	43.49	64.61	67.59	43.99	65.72	
	F	Cl	Br	I	ClO_3	IO_3	NO_3	CNS
$L =$	46.62	65.39	67.43	65.91	54.86	33.87	61.83	56.43

В табл. 6 приведены сведения относительно величин $\overline{\Lambda_0}$, вычисленных по данным подвижностям. В последнем столбце даны процентные отклонения Δ. Если вычисленное значение $\overline{\Lambda_0}$ заключено в скобки, это значит, что соль содержит ион, встречающийся в таблице только один раз; в таком случае, очевидно, величина Δ не существует.

Таблица 6

Соль	$\overline{\Lambda}_{0\,набл}$	$\overline{\Lambda}_{0\,выч}$	Δ, %	Соль	$\overline{\Lambda}_{0\,набл}$	$\overline{\Lambda}_{0\,выч}$	Δ, %
LiCl	98.93	98.85	—0.08	KBr	132.04	(132.04)	—
$LiIO_3$	67.35	67.33	—0.03	KI	130.52	(130.52)	—
$LiNO_3$	95.24	95.29	+0.05	KIO_3	98.41	98.48	+0.07
NaF	90.05	90.11	+0.07	$KClO_3$	119.47	(119.47)	—
NaCl	108.89	108.89	—0.01	KNO_3	126.46	126.44	—0.02
$NaIO_3$	77.42	77.36	—0.08	KCNS	121.04	(121.04)	—
$NaNO_3$	105.34	105.32	—0.02	CsCl	133.08	(133.08)	—
KF	111.29	111.23	—0.05	$AgNO_3$	115.82	(115.82)	—
KCl	129.93	130.00	+0.05	$TlNO_3$	127.55	(127.55)	—

В таблице $\overline{\Lambda}_{0\,набл}$ обозначает величину, полученную из экспериментальных данных по формуле (55), а $\overline{\Lambda}_{0\,выч}$ — величину, полученную сложением приведенных выше значений L по формуле (57).

Вычислим теперь по формуле (58) фактор валентности для каждой соли. Первое слагаемое в выражении для $1 - f_\lambda$ равно, как говорилось выше, $0.278 w_1$. Численные значения этой величины приведены в шестом столбце табл. 5. Видно, что они всегда меньше значений величины $\alpha/\overline{\Lambda_0}$, где α определено по данным опыта. Это значит, что ионного эффекта недостаточно, чтобы объяснить полное уменьшение проводимости, и мы припишем расхождение второму члену, связанному с электрофорезом. Если это сделать, различие окажется равным $0.233 \cdot 10^8 b$, и так получены значения величины $10^8 b$, приведенные в седьмом столбце табл. 5. Поскольку для расчета электрофореза применялись обычные уравнения гидродина-

мики, точным величинам радиусов сфер не следует придавать большого значения. Однако они согласуются с представлением, что все значения b имеют порядок 10^{-8} см.

Наконец, следует заметить, что из группы солей, измеренных Кольраушем, соли NH_4 не рассматривались, так как эти измерения менее точные. Кроме того, мы опустили TlF, ибо экспериментальные значения обнаруживают максимум, который нельзя представить нашим предельным законом. Более или менее четкий максимум всегда обнаруживается для кислот и оснований. Весьма вероятно, что максимум, по крайней мере в данном случае, не соответствует действительности и сам Кольрауш придерживается именно такого мнения. Сильное свидетельство в пользу такой интерпретации дается более поздними измерениями Крауса и Паркера [11], исследовавших HIO_3 в сосудах из обычного стекла, стекла пирекс и кварца и наблюдавших, как в этом порядке максимум становится все менее и менее четким. Однако даже в случае кварцевого сосуда он не исчез, но судя по этим экспериментам представляется сомнительным, можно ли делать окончательные выводы на основании этих трудных измерений сильно разбавленных растворов.

§ 12. Соли с многовалентными ионами, растворенные в воде

а) Одно-двухвалентные соли.

Мы будем опять основываться на измерениях Кольрауша и рассмотрим семь солей.

Молярную проводимость (равную в этом случае удвоенной эквивалентной проводимости) мы рассмотрим тем же методом, что и прежде. Мы полагаем

$$\overline{\Lambda} = \overline{\Lambda_0} - \alpha \sqrt{3\gamma} + \beta \cdot 3\gamma$$

и из наблюдений при $\gamma = 0.00005$, $\gamma = 0.0001$, $\gamma = 0.00025$, $\gamma = 0.0005$ и $\gamma = 0.0010$ определяем коэффициенты $\overline{\Lambda}_0$, α и β по методу наименьших квадратов. В табл. 7 приведен пример для случая $Ba(NO_3)_2$, для которого имеет место формула

$$\overline{\Lambda} = 233.90 - 262.23 \sqrt{3\gamma} - 187.0 \cdot 3\gamma.$$

Интерполяционная формула относится к части таблицы выше горизонтальной линии. Видно, что числа хорошо воспроизводятся в этой области, в то время как вне ее скоро появляются довольно большие отклонения. Точность, с которой определяется величина α, оказывается меньше из-за более крутого хода кривой для $\overline{\Lambda}$ по сравнению со случаем одно-одновалентных солей. Кроме того, сам Кольрауш считает эти измерения менее надежными, чем для одно-одновалентных солей [12]. Мы хотели бы отметить в связи с этим следующее. В тех случаях, когда, как например для $Ba(NO_3)_2$, коэффициент дается числом из пяти цифр, то это делается лишь потому, что при применении метода наименьших квадратов

Таблица 7

3γ	$\sqrt{3\gamma}$	$\overline{\Lambda}_{выч}$	$\overline{\Lambda}_{набл}$	Δ, %
0.00015	0.012274	230.66	230.64	—0.02
0.00030	0.017320	229.30	229.30	0.00
0.00075	0.027386	226.58	226.60	+0.02
0.00150	0.038730	223.46	223.44	—0.02
0.00300	0.054772	218.98	219.00	+0.02
0.00750	0.086603	209.79	210.58	+0.79
0.01500	0.122474	198.87	201.92	+3.05
0.03000	0.173205	186.87	191.32	+4.45
0.07500	0.273861	148.06	173.62	+5.56

экспериментальные значения считались абсолютно точными. Однако ни в коем случае нельзя считать, что число из пяти цифр определяется на эксперименте именно с этой точностью.

Таблица 8

Соль	$\overline{\Lambda}_0$	α	β	$\alpha/\overline{\Lambda}_0$	$0.278 w_1$	$10^8 b$
$Ba(NO_3)_2$	233.90	262.23	—187.0	1.121	0.986	0.41
$Sr(NO_3)_2$	226.83	276.26	313.2	1.218	0.986	0.71
$CaCl_2$	233.38	248.69	110.7	1.066	0.992	0.23
$Ca(NO_3)_2$	227.11	275.50	327.7	1.213	0.982	0.70
$MgCl_2$	221.75	235.55	53.1	1.062	1.026	1.09
$Pb(NO_3)_2$	246.11	379.51	543	1.542	0.980	1.71
K_2SO_4	264.46	229.04	—1488	0.866	0.980	—

Табл. 8 в первых четырех столбцах содержит химическую формулу соли и значения $\overline{\Lambda}_0$, α и β. В пятом столбце дано значение $\alpha/\overline{\Lambda}_0$ (предельный наклон кривой, деленный на $\overline{\Lambda}_0$). Все данные относятся к 18 °C.

Из данных опыта мы имеем в пределе малых концентраций

$$1 - f_\lambda = \frac{\alpha}{\overline{\Lambda}} \sqrt{3\gamma}.$$

Теоретически мы нашли (формула (49))

$$1 - f_\lambda = (0.278 w_1 + 0.233 \cdot 10^8 b w_2) \sqrt{3\gamma},$$

поскольку в данном случае $\nu = 3$. Далее, из общей формулы (53′) для w_1 мы получили для частного случая одно-двухвалентных солей

$$w_1 = \frac{2\rho_1 + 4\rho_2}{3\sqrt{2}} \, \frac{2/\rho_1^2 + 16/\rho_2^2}{2/\rho_1 + 4/\rho_2}.$$

Сначала определялась подвижность соответственно ионов Ba, Sr, Ca, Mg, Pb и SO_4 по предельным проводимостям $\overline{\Lambda}_0$, приведенным в табл. 8, а также с использованием данных для NO_3 и Cl § 11. Ион Ca фигурирует дважды; его подвижность, определенная по $Ca(NO_3)_2$, есть $\overline{L} = 103.45$, в то время как определенная по $CaCl_2$ равна $\overline{L} = 102.60$; среднее из этих двух значений принимается за правильное. Из сказанного следует, что

	Ba	Sr	Ca	Mg	Pb	SO_4
$L =$	100.24	103.17	103.03	90.97	122.45	135.24

Согласно (56),

$$L_i = N\varepsilon^2 z_i^2/\rho_i$$

и, поскольку

$$\overline{L}_i = \frac{L_i}{9 \cdot 10^{11}},$$

величину $z_i^2/\overline{L}_i$ можно просто подставить вместо ρ_i при расчете w_i. Таким путем и вычислялось w_1, и произведение $0.278w_1$ фигурирует в шестом столбце табл. 8. Разность между величинами $\alpha/\overline{\Lambda}_0$ и $0.278w_1$ считается обусловленной электрофоретическим членом, откуда и вычисляется радиус $10^8 b$. Соответствующие значения приводятся в седьмом столбце. В строке для K_2SO_4 соответствующее число отсутствует. В этом случае $0.278w_1$ оказалось бы больше, чем $\alpha/\overline{\Lambda}_0$, полученное по данным опыта, что означало бы отрицательное b — результат бессмысленный. Мы видим, что для этой соли коэффициент β отрицателен и имеет необычайно большое значение. Это означает большую кривизну экспериментальной кривой для проводимости, имеющую знак, противоположный обычно встречающемуся. Поэтому, вероятно, значение $\alpha/\overline{\Lambda}_0 = 0.866$ не следует считать очень надежным. Отрицательные β встречаются несколько раз, даже для одно-одновалентных солей. Поэтому желательно не переоценивать точности чисел, определяющих наклон, и не рассматривать три значащие цифры как указатель истинной точности.

б) Двух-двухвалентные соли.

Были проделаны расчеты для четырех разных двух-двухвалентных солей, опять по наблюдениям Кольрауша. Здесь не только сами наблюдения хуже, а и касательная определяется существенно менее точно, поскольку в этом случае более высоких валентностей наблюдения производились при более высоких концентрациях. Мы полагаем

$$\overline{\Lambda} = \overline{\Lambda}_0 - \alpha\sqrt{2\gamma} + \beta \cdot 2\gamma$$

и определяем эти три коэффициента по данным опыта с $\gamma = 0.00005$, $\gamma = 0.0001$, $\gamma = 0.00025$, $\gamma = 0.00050$ и $\gamma = 0.00100$. Результаты представлены в табл. 9.

Таблица 9

Соль	$\overline{\Lambda}_0$	α	β	$\alpha/\overline{\Lambda}_0$	$0.278 w_1$	$10^8 b$
$MgSO_4$	229.40	970.7	1067	4.23	2.42	3.8
$ZnSO_4$	230.85	1065.1	1145	4.61	2.40	4.7
$CdSO_4$	231.62	1200.5	1922	5.18	2.39	6.0
$CuSO_4$	230.80	1082.6	684	4.69	2.40	4.9

Поражают большие значения b. Однако в настоящее время мы не настолько хорошо в них уверены, чтобы делать на этом основании дальнейшие заключения.

§ 13. Неводные растворы

Неводные растворы представляют интерес потому, что, как можно ожидать, изучение их проводимости обнаружит влияние диэлектрической постоянной. Мы знаем, что главным образом благодаря работам Вальдена [13] [2] в нашем распоряжении имеется материал по этому вопросу. Вальден сформулировал два положения, описывающих все наблюдения. Согласно первому из них,

$$\overline{\Lambda}_0 \eta = K_1,$$

где K_1 — постоянная. Это положение выполняется тем лучше, чем больше размеры ионов и чем меньше стремление растворителя к ассоциации.[3] Это правило представляется естественным, если силу трения, действующую на ионы, можно вычислить по Стоксу, из уравнений гидродинамики. Очевидно, такой расчет тем точнее, чем больше размер ионов. Поскольку, с другой стороны, тенденция к ассоциации, очевидно, связана с наличием постоянных дипольных моментов у молекул растворителя, которые, согласно Борну, вызывают нарушение стоксова потока, здесь нужно ожидать также и других эффектов.

Второе правило Вальдена гласит: для растворов соли равной концентрации при различных растворителях разность $\overline{\Lambda}_0 - \overline{\Lambda}$ обратно пропорциональна произведению диэлектрической постоянной D и коэффициента вязкости растворителя η:

$$\overline{\Lambda}_0 - \overline{\Lambda} = K_2/D\eta.$$

Комбинируя оба правила, получаем для коэффициента проводимости f_λ:

$$1 - f_\lambda = \frac{\overline{\Lambda}_0 - \overline{\Lambda}}{\overline{\Lambda}_0} = \frac{K_2}{K_1}\frac{1}{D}.$$

[2] Ср. также предыдущие работы того же автора, цитированные в [13].
[3] Как мы знаем, вода отклоняется от этого правила в наибольшей мере.

Согласно настоящей теории, зависимость (при данной концентрации) от диэлектрической постоянной немного другая. А именно: из (48) мы имеем [4]

$$1 - f_\lambda = \mathrm{const}\, D^{-3/2} + \mathrm{const}\, D^{-1/2},$$

где первый член представляет ионный эффект, а второй обусловлен электрофорезом. Качественно теория дает то же самое, что и правило Вальдена: $1 - f_\lambda$ убывает с ростом диэлектрической постоянной. Чтобы выяснить, оправдывается ли теоретический закон наблюдавшимися экспериментальными коэффициентами, мы произвели расчеты, которые сведены в следующих таблицах.[5] В табл. 10 в первом столбце приведено название растворителя, во втором — химическая формула, а в третьем — диэлектрическая проницаемость. Если вместо n ввести концентрацию γ в молях на литр, то теоретическая формула (48) принимает вид

Таблица 10

Растворитель	Формула	D	S_1	S_2	$S_1 + S_2$
Нитрометан	CH_3NO_2	38.8	0.81	1.33	2.14
Ацетонитрил	CH_3CN	36	0.91	1.38	2.29
Нитробензол	$C_6H_5NO_2$	35.5	0.93	1.39	2.32
Метанол	CH_3OH	35.4	0.94	1.57	2.51
Пропионитрил	C_2H_5CN	27.5	1.37	1.62	2.99
Бензонитрил	C_6H_5CN	26	1.48	1.64	3.12
Этанол	C_2H_5OH	25.4	1.54	1.74	3.28
Эпихлоргидрин	$CH_2ClCHCH_2$ (с мостиком O)	22.6	1.83	1.79	3.62
Ацетон	$(CH_3)_2CO$	21.2	2.01	1.79	3.80
Ацетофенон	$C_6H_5COCH_3$	18	2.58	1.95	4.53
Бензальдегид	C_6H_5COH	17	2.82	2.01	4.83

$$1 - f_\lambda = \left(\frac{\varepsilon^2}{6DkT} w_1 + b w_2\right) \left(\frac{4\pi e^2}{DkT} \frac{N}{1000}\right)^{1/2} \sqrt{\nu\gamma}, \tag{59}$$

где N — обозначает число Лошмидта. При расчетах мы использовали только одно-одновалентные соли, так что $\nu = 2$. Далее при расчете фактора валентности w_1 мы считали подвижности одинаковыми: $w_1 = 1$. Наконец, мы везде подставляли среднее значение для b; мы полагали $b = 4 \cdot 10^{-8}$ см. Тогда можно вычислить оба слагаемых в скобках. Первое их них мы обозначили через S_1, второе — через S_2; их значения приведены в четвертом и пятом столбцах табл. 10, их сумма — в шестом столбце.

---

[4] Множители при $D^{-3/2}$ и $D^{-1/2}$ постоянны, коль скоро для различных растворителей отношение подвижности одинаково.

[5] Выбирались такие данные измерений, где концентрация была достаточно маленькой.

Таблица 11

Растворитель	$S_1 + S_2$	$\alpha/\overline{\Lambda_0}$			
		KI	NaI	$N(C_2H_5)_4I$	$N(C_3H_7)_4I$
Нитрометан	2.14	2.1 [15]	—	2.2 [14]	—
Ацетонитрил	2.29	2.4 [14]	2.3 [14]	1.9 [14]	2.2 [14]
Нитробензол	2.32	—	—	1.9 [14]	—
Метанол	2.51	2.5 [18]	—	2.3 [14]	—
Пропионитрил	2.99	—	—	3.5 [14]	—
Бензонитрил	3.12	—	3.3 [16]	3.7 [14]	3.2 [14]
Этанол	3.28	2.5 [14]	—	3.2 [14]	—
Эпихлоргидрин	3.62	—	—	3.2 [14]	3.2 [14]
Ацетон	3.80	3.5 [16]	4.2 [16]	—	—
Ацетофенон	4.53	—	4.7 [17]	—	—
Бензальдегид	4.83	—	—	5.3 [14]	—

Далее экспериментальные значения представлялись в виде функций от $\sqrt{2\gamma}$, и для каждой соли в каждом растворителе графически строилась касательная к кривой в начале координат. Таким образом, $\overline{\Lambda_0}$ и α определяются соотношением

$$\overline{\Lambda} = \overline{\Lambda_0} - \alpha\sqrt{2\gamma},$$

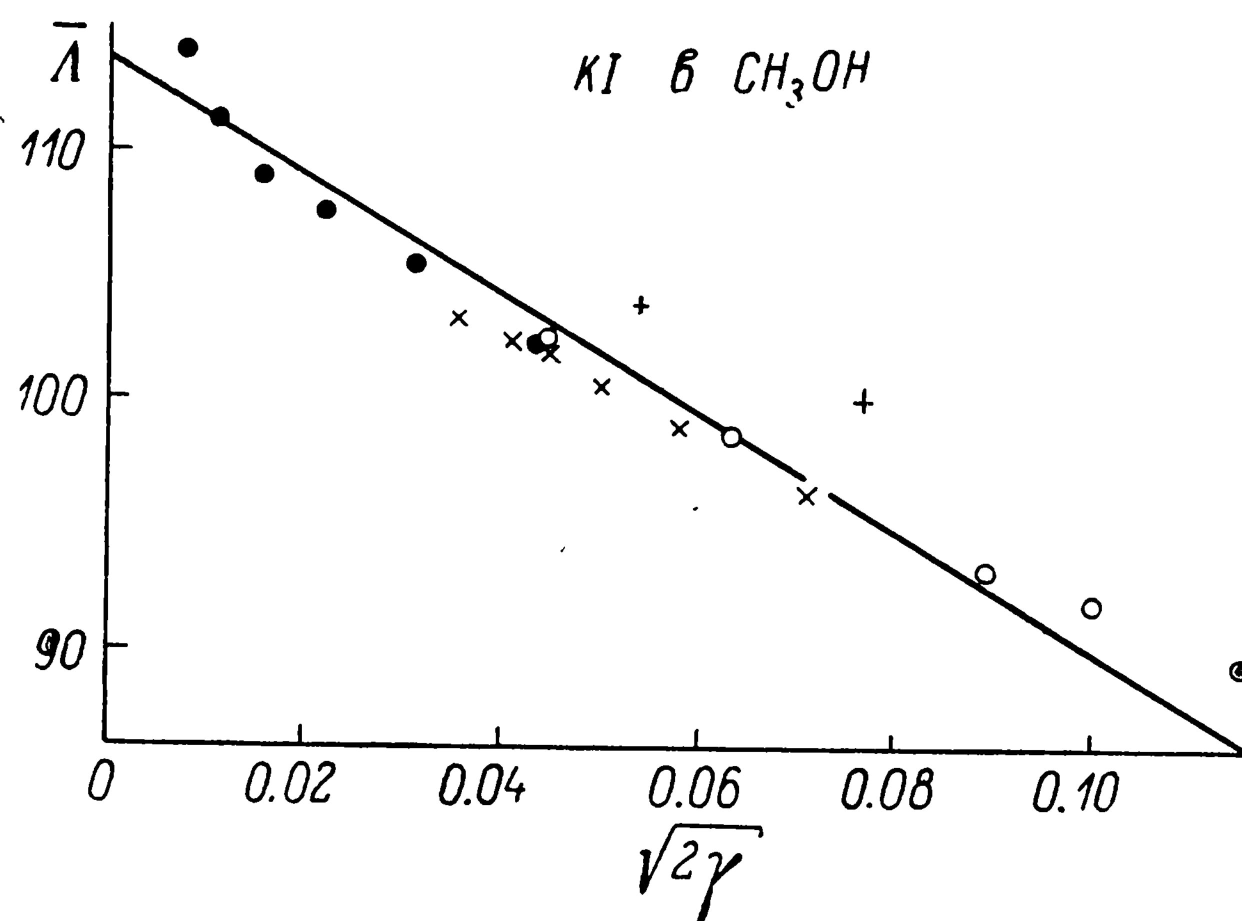


Рис. 5.

а $\alpha/\overline{\Lambda_0}$ можно найти по наклону касательной. Названия растворителей перечислены в первом столбце табл. 11, во втором столбце приведен фактор $S_1 + S_2$ из табл. 10. В следующем столбце даны значения $\alpha/\overline{\Lambda_0}$, полученные графически описанным методом, которые, согласно теории, нужно сравнить со значениями $S_1 + S_2$.

Цифры в квадратных скобках представляют собой номера библиографических ссылок, в которых приведены имена экспериментаторов. Данные опытов не позволяют определить наклон касательной очень точно, и данные разных экспериментов расходятся очень сильно. Например, согласно Филиппу и Куртману, ход кривой для раствора $N(C_2H_5)_4I$ в нитрометане дает $\alpha/\overline{\Lambda}_0 = 1.4$, тогда как в таблице приводится значение 2.2, полученное из опытов Вальдена. Это иллюстрируется на рис. 5, где приведены экспериментальные данные для KI в метаноле как функция $\sqrt{2\gamma}$. Точки — это данные опытов Крейдера и Джонса [18], прямые крестики — Филиппа и Куртмана [15], косые крестики — Джонса, Брингхама и Мак-Мастера [19], а кружки — Фишлера [20]. В силу этого мы ограничились указанным приближенным методом расчета. Все же можно установить, что основные положения теории оправдываются данными опыта.

§ 14. Температурная зависимость коэффициента проводимости

Согласно соотношению (48), температура входит в выражение для коэффициента проводимости только в комбинации DT, если отношения подвижностей считать не зависящими от температуры. Чтобы выяснить, в какой мере теория может описать температурную зависимость, мы могли бы воспользоваться несколькими наблюдениями, сделанными Нуайе и Кулиджем [21] и Нуайе, Мельчером, Купером и Истменом [22], которые упоминаются Кольраушем и Хольборном. Результаты опытов строились на графике и графически определялась касательная; обозначения, которыми мы здесь пользуемся, такие, как и в § 11 и 12. В первом столбце табл. 12 приведена химическая формула изучавшейся соли (две одно-одновалентные соли, две одно-двухвалентные и одна двух-двухвалентная). Во втором столбце даны найденные графически численные значения $\alpha/\overline{\Lambda}_0$.

Таблица 12

Соль	$(\alpha/\overline{\Lambda}_0)_{набл}$	$(\alpha/\overline{\Lambda}_0)_{выч}$
$NaCl$	0.554	0.550
$AgNO_3$	0.573	0.608
$Ba(NO_3)_2$	1.17	1.27
K_2SO_4	1.30	1.12
$MgSO_4$	4.40	4.64

В третьем столбце приведены значения $\alpha/\overline{\Lambda}_0$, полученные с помощью следующего расчета. В качестве значений b брались цифры из предыдущих разделов для 18 °C. Считалось, что эти значения радиусов годятся также при 100 °C, и с помощью значения диэлектрической постоянной для 100 °C

вычислялся множитель $\sqrt{\nu\gamma}$ в выражении $1 - f_\lambda$. Это значение определялось по формуле Друде [23] [6]

$$D = 88.23 - 0.4044t + 0.001035t^2,$$

хотя она годится только до 76 °C. Мы получили $D = 58.14$. Расчеты для K_2SO_4 весьма приближенные. В § 12 K_2SO_4 — это тот самый случай, когда кривая проводимости обнаружила очень большую и маловероятную отрицательную кривизну, приводящую к отрицательному значению b. Поскольку для этого случая мы не знаем b, мы положили $b = 0$, что, очевидно, должно дать слишком маленькое расчетное значение наклона. Насколько можно судить, теоретическая температурная зависимость довольно хорошо согласуется с экспериментом.

Литература

1. *Debye P.*, *Hückel E.*, Phys. Ztschr., 1923, **24**, 185. (*Статья 1 раздела III*).
2. *Kohlrausch F.*, Gesamm. Abhandl., 1911, **II**, 360; Wiedem. Ann., 1885, **26**, 161.
3. *Kohlrausch F.*, Gesamm. Abhandl., 1911, **II**, 1127; Ztschr. Electrochem., 1907, **13**, 333.
4. *Hertz P.*, Ann. Physik, 1912, **37**, 1.
5. *Ghosh J. C.*, J. Chem. Soc., 1918, **113**, 449, 627, 707, 790; Ztschr. phys. Chem., 1921, **98**, 211.
6. *Drude P.*, Ann. Physik, 1896, **9**, 61.
7. *Kohlrausch F.*, Gesamm. Abhandl., 1911, **II**, 1127; Ztschr. Electrochem., 1907, **13**, 333.
8. *Kohlrausch F.*, Gesamm. Abhandl., 1911, **II**, 943, 1266; Ber. Berl. Akad., 1900, 581; 1900, 1002.
9. *Weiland*, J. Amer. Chem. Soc., 1918, **40**, 138.
10. *Kohlrausch F.*, Gesamm. Abhandl., 1911, **II**, 906; Wiss. Abhandl. Phys. Techn. Reichsanstalt, 1900, **3**, 156.
11. *Kraus Ch. A.*, *Parker H. C.*, J. Amer. Chem. Soc., 1922, **44**, 2429.
12. *Kohlrausch F.*, Gesamm. Abhandl., 1911, **II**, 1134; Ztschr. Electrochem., 1907, **13**, 333.
13. *Walden*, Ztschr. anorg. allgem. Chem., 1920, **115**, 49. Ср. также предыдущие работы того же автора, цитированные здесь.
14. *Walden*, ibid.; Ztschr. phys. Chem., 1906, **54**, 129, 183; 1911, **78**, 275; Bull. Acad. Soc. St. Petersburg, 1913, 577.
15. *Philipp*, *Courtmann*, J. Chem. Soc., 1910, **97**, 1268.
16. *Dutoit*, *Levrier*, Chem. Chim. Phys., 1905, **3**, 547, 628; Ztschr. Electrochem., 1906, **12**, 643.
17. *Nicollier*, *Dutoit*, Ztschr. Electrochem., 1906, **12**, 643; Thèse. Lausanne, 1906.
18. *Kleider*, *Jones*, Amer. Chem. J., 1911, **45**, 282; **46**, 576.
19. *Jones*, *Bringham*, *McMaster*, Ztschr. phys. Chem., 1907, **57**, 193.
20. *Fishler*, Ztschr. Electrochem., 1913, **19**, 127.
21. *Noyes*, *Coolidge*, Ztschr. phys. Chem., 1903, **46**, 323.
22. *Noyes*, *Melcher*, *Cooper*, *Eastman*, Ztschr. phys. Chem., 1910, **70**, 335.
23. *Drude P.*, Ann. Physik, 1896, **59**.
24. *Ghosh J. C.*, Ztschr. phys. Chem., 1921, **98**, 217; J. Chem. Soc., 1918, **113**, 449.

[6] В работах Гхоша [24] приводится формула для зависимости D от температуры, которая приписывается Друде. Из нее при 100 °C получается $D = 52.6$. Мы не могли обнаружить этой формулы где бы то ни было у Друде и полагаем, что соответствующий численный коэффициент получился ошибочно при копировании таблиц Ландольта—Бернштейна.

Статья 3

ОСМОТИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ И АКТИВНОСТЬ РАЗБАВЛЕННЫХ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Поступила в редакцию
28 января 1924 г.

§ 1. Задачи и пределы применимости

Опубликованная некоторое время тому назад теория сильных электролитов [1] была сформулирована в виде, допускающем, как я потом обнаружил, заметные упрощения. Новое представление, которое я хочу изложить ниже, является, кроме того, и более наглядным, чем прежде. Мне поэтому представляется оправданным обсудить данный вопрос еще раз. Кроме того, я с тех пор узнал о некоторых законах активности сильных электролитов, которые были обнаружены Льюисом (C. N. Lewis) чисто экспериментальным путем. Я рад представившейся возможности подчеркнуть особую важность этих тонких исследований, в особенности с учетом того, что законы Льюиса можно очень легко объяснить на основе предлагаемой теории.[1]

Я начну с закона осмотического давления, осмотического уравнения состояния, и буду считать этот закон полностью известным нам в предельном случае исчезающе малых молекулярных сил. Этот предельный случай точно определен известным выражением для термодинамического потенциала разбавленных растворов. Раствор, который ведет себя в соответствии с этим выражением для любых концентраций, мы будем называть идеальным. Он очень напоминает идеальный газ. Осмотический закон, которому подчиняется такой раствор, будет называться идеальным осмотическим уравнением состояния. В остальных отношениях для многих целей достаточно конкретизировать это идеальное уравнение состояния только для разбавленных растворов. Тогда оно совпадает с уравнением Вант-Гоффа

$$\overline{P} = nkT.$$

Здесь и ниже $\overline{P}$ обозначает идеальное осмотическое давление, n — число отдельных растворенных частиц в 1 см^3, k — постоянную Больцмана, а T — абсолютную температуру.[2]

Поведение электролитов становится тем более своеобразным, чем сильнее диссоциация, вычисленная классическими методами, и выше валентность ионов. По этой причине разумно сперва рассматривать молекулярный эффект просто как кулоновское взаимодействие ионов. Только его мы и рассмотрим ниже. Очевидно, что таким образом мы можем продви-

---

[1] См. § 6.

[2] Это представление согласуется с мнением ван Лаара [2].

нуться лишь на шаг вперед по сравнению с классическими законами. Выражаясь математически, точно учитывается только первый из всех добавочных членов, обусловленных осмотическим законом, а именно тот, в котором фигурирует наинизшая степень концентрации. В предыдущей работе делалась попытка построить более общую теорию (в определенном приближении) путем учета конечного размера ионов, т. е. путем допущения, что существуют силы, препятствующие взаимному сближению ионов. Отмечалось, однако, что выполнены не все поставленные задачи, и указывалось желательное направление дальнейшей работы. В этой статье я хочу ограничиться исключительно первым шагом. Таким путем мы достигнем большей ясности в нашем рассмотрении. При этом мы должны будем примириться с тем, что наши результаты окажутся справедливыми лишь в случае больших разведений. В последующей статье я рассчитываю обсудить влияние прочих молекулярных сил точнее, чем это было сделано в первой публикации.

§ 2. Методы

Пусть имеется раствор, занимающий объем V и состоящий из N молекул растворителя, в котором растворены

$$N_1,\ N_2,\ \ldots,\ N_i,\ \ldots,\ N_s$$

отдельных частиц (атомов, ионов или молекул) сортов

$$1,\ 2,\ \ldots,\ i,\ \ldots,\ s.$$

Мы определим осмотическое уравнение состояния этого раствора в предположении, что отдельные частицы несут заряды

$$e_1,\ e_2,\ \ldots,\ e_i,\ \ldots,\ e_s,$$

которые, в частности, могут быть равны нулю.

Чтобы определить осмотический закон, начнем с рассмотрения сильно разбавленного раствора, в котором тоже содержатся отдельные частицы N_1, ..., N_s, но гораздо больше растворителя. Вышеупомянутый раствор будет получен из этого предельно разбавленного двумя различными способами, которые, однако, оба будут осуществлены изотермически. Согласно основным законам термодинамики, в обоих случаях производится одна и та же работа.

Первый способ обусловлен изотермическим движением полупроницаемой перегородки, пропускающей только растворитель, но не растворенные материалы. В каждый момент на перегородку действует (неизвестное) осмотическое давление P. При изменении объема dV совершается работа $-PdV$. Полная работа A, следовательно, равна

$$A = -\int_{\Omega}^{V} P\,dV,$$

где Ω — первоначальный объем.

В качестве второго мы выберем следующий процесс. Сначала бесконечно медленно удаляются заряды отдельных частиц предельно разведенного раствора.[3] После того как это сделано, система становится идеальным раствором в понимании § 1. Затем с помощью полупроницаемой перегородки создается требуемая концентрация раствора. И, наконец, к частицам опять бесконечно медленно добавляются заряды e_i. Полная работа, совершаемая при таком процессе, состоит из двух частей. Во-первых, работа по (изотермическому) осмотическому сжатию есть

$$\overline{A} = -\int_{\Omega}^{V} \overline{P}\, dV,$$

где $\overline{P}$ — идеальное осмотическое давление в терминологии § 1. Во-вторых, удаление и возвращение зарядов требует электрической работы, которую мы обозначим W, так что полная работа окажется равной $\overline{A} + W$. Согласно законам термодинамики,

$$A = \overline{A} + W. \tag{1}$$

Уравнение состояния получается из соотношения (1) с помощью простых дополнительных рассуждений. А именно, мы можем повторить эти два процесса с той разницей, что сжатие теперь будет производиться до объема $V + dV$, а не до объема V. Для этого второго процесса мы сформулируем термодинамическое условие, соответствующее соотношению (1). Вычитая одно соотношение из другого, мы сразу получаем искомое осмотическое давление. Математически это сводится к дифференцированию (1) по V. Если это проделать, мы получаем с учетом смысла величин A и $\overline{A}$:

$$P = \overline{P} - \frac{\partial W}{\partial V}. \tag{2}$$

Из соотношения (1) сразу видно, что истинное осмотическое давление P меньше идеального, если при разрядке и последующей зарядке получается выигрыш работы, как это и бывает в случае малых концентраций. При больших концентрациях может наблюдаться обратное поведение. Фактически существует тесная связь между полной затраченной работой, определяемой соотношением (1), и свободной энергией раствора. Этим последним соотношением мы воспользуемся в § 5.

§ 3. Осмотическое уравнение состояния

Электрическая работа W, которую нам сейчас предстоит вычислить, состоит из двух частей: первая — это работа, которая требуется, чтобы

[3] Физически этот процесс невозможен, поскольку по крайней мере в настоящее время мы не можем разделять элементарные заряды. Тем не менее нельзя возразить против его рассмотрения, точно так же как нет возражений и против полупроницаемой перегородки, которую нельзя осуществить практически.

удалить заряды отдельных частиц из бесконечно разбавленного раствора; вторая — это работа, которую нужно затратить, чтобы воссоздать заряды в растворе заданной концентрации. Мы считаем, что процесс зарядки и разрядки происходит таким образом, что на любой его стадии заряды равны произведению λe_i. Сначала функция времени λ медленно убывает от 1 до 0, затем она снова возрастает от 0 до 1. Работа, которая требуется, чтобы сообщить сфере радиуса a в среде с диэлектрической постоянной D полный заряд e, равна

$$e^2/2Da.$$

Соответственно для отдельной частицы в бесконечно разбавленном растворе количество работы, совершенное над этой частицей, дается аналогичным выражением с противоположным знаком, если диэлектрическая постоянная чистого растворителя равна D. Если заряд воссоздается во второй фазе процесса, раствор тем временем приобретает свою конечную концентрацию. При этом окружение частицы меняется с точки зрения его диэлектрических свойств, и в процессе зарядки будет потрачена работа

$$e^2/2D'a.$$

Если рассматривать только разбавленные растворы, то с точностью до членов первого порядка по концентрации D' можно положить равным D. Поскольку ниже мы убедимся, что работа, связанная с кулоновскими силами взаимодействия, пропорциональна корню квадратному из концентрации, разность между D' и D имеет более высокий порядок по сравнению с упомянутым основным членом в выражении для работы. В этом пределе, таким образом, члены $-e^2/2Da$ и $e^2/2D'a$ взаимно уничтожаются. Поэтому ниже нам придется рассматривать только разность между этими двумя работами. Соответственно эту разность мы и хотим сейчас исследовать в первую очередь. Мы попытаемся доказать, что эта разность и есть причина увеличения коэффициента активности по сравнению с единицей, которое можно наблюдать в концентрированных растворах.

Чтобы вычислить работу кулоновских сил, воспользуемся следующим результатом предыдущего рассмотрения. Если выделить частицу с индексом i, все прочие частицы создают в месте нахождения данной потенциал ψ_i, равный

$$\psi_i = -e_i \varkappa / D, \tag{3}$$

где $\varkappa$ обозначает обратную «толщину ионной атмосферы». Для $\varkappa$ имеет место следующее соотношение:

$$\varkappa^2 = \frac{4\pi}{DkT} \sum n_j e_j^2, \tag{4}$$

где D — диэлектрическая постоянная растворителя, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура. При этом считается, что в единичном объеме растворено $n_1, n_2, \ldots, n_j, \ldots, n_s$ отдельных частиц сортов $1, 2, \ldots, j, \ldots, s$ с зарядами, равными соответственно $e_1, e_2, \ldots, e_j, \ldots, e_s$.

Результат можно сформулировать следующим образом: в разбавленном растворе потенциал всех ионов по отношению к данному равен потенциалу, который создал бы другой отдельный ион с зарядом, равным по величине и противоположного знака, расположенный от данного на расстоянии $1/\varkappa$, которое является мерой протяженности ионной атмосферы. Если в процессе своего создания заряды достигли значений

$$\lambda e_1, \quad \lambda e_2, \ \ldots, \ \lambda e_j, \ \ldots, \ \lambda e_s,$$

тогда, согласно (3) и (4), потенциал достигнет величины

$$\lambda^2 \psi_i.$$

Увеличение выделенного заряда за элемент времени есть

$$d(\lambda e_i) = e_i d\lambda,$$

так что в течение этого бесконечно малого промежутка времени над частицей типа i совершается работа

$$e_i \psi_i \lambda^2 d\lambda.$$

Эта работа равна фактически произведению мгновенного значения потенциала $\lambda^2\psi_i$ на изменение заряда $e_i d\lambda$. Полная искомая электрическая работа получается интегрированием по λ от 0 до 1 и суммированием по всем частицам, имеющимся в жидкости. Таким путем мы получаем

$$W = \sum N_i \frac{e_i \psi_i}{3}, \tag{5}$$

или с учетом (3),

$$W = -\sum N_i e_i^2 \frac{\varkappa}{3D}. \tag{5'}$$

Чтобы получить осмотическое давление P, нужно, согласно соотношению (2), продифференцировать выражение для работы W по объему V. Последний в неявном виде содержится в выражении для $\varkappa$ (см. соотношение (4)), поскольку число частиц n_j относится к единичному объему, т. е. $n_j = N_j/V$. С учетом этого мы имеем из (4)

$$\partial\varkappa/\partial V = -\varkappa/2V.$$

и, следовательно, из (5')

$$\frac{\partial W}{\partial V} = \sum n_j e_j^2 \frac{\varkappa}{6D}.$$

Таким образом, из (2) явствует, что осмотическое давление есть

$$P = \bar{P} - \sum n_i e_i^2 \frac{\varkappa}{6D}. \tag{6}$$

Это выражение согласуется с нашими предыдущими утверждениями. Кроме того, изложенным методом легко убедиться в правильности результатов, полученных ранее с учетом конечных размеров ионов.

§ 4. Осмотические коэффициенты

Будем считать, что осмотическое давление идеального раствора представляется соотношением Вант-Гоффа

$$\overline{P} = \sum n_i kT.$$

Тогда из формулы (6) следует, что для реальных растворов

$$P = \sum \left(1 - e_i^2 \frac{n}{6DkT}\right) n_i kT. \tag{7}$$

Таким образом, для вычисления осмотического давления нужно подставить не истинную, а фиктивную (объемную) концентрацию, которая получается умножением истинной концентрации на

$$g_i = 1 - e_i^2 \frac{\varkappa}{6DkT}. \tag{8}$$

Эти множители, которые (в пределах применимости вышеизложенных расчетов) отличаются от единицы только для ионов (с отличным от нуля зарядом), можно назвать, следуя Бьерруму, [4] «осмотическими ионными коэффициентами».

Первоначально Бьеррум ввел для соли, которая может диссоциировать на ν ионов в бесконечно разбавленном растворе, осмотический коэффициент g, относящийся к соли как к целому, посредством соотношения

$$P = g\nu nkT, \tag{9}$$

где n обозначает число молекул соли, растворенных в кубическом сантиметре. Если также и при больших концентрациях молекула полностью диссоциирует на

$$\nu_1 + \nu_2 + \ldots + \nu_i + \ldots + \nu_s = \nu$$

ионов сортов 1, ..., s, то

$$\nu g = \sum \nu_i g_i. \tag{10}$$

Только величина g измеряется на опыте. Однако на основании интерпретации этого коэффициента для сильных электролитов оказывается оправданным и желательным отделить коэффициенты для различных типов ионов g_i, фигурирующие в формулах (10) и (8).

Тот факт, что, согласно (4), $\varkappa$ пропорционально квадратному корню из концентрации, подтверждает, что в разбавленных растворах работа кулоновских сил имеет первостепенное значение. Обсуждение на численных примерах читатель может найти в предыдущих публикациях.[a]

---

[4] Во избежание скопления индексов я пользуюсь обозначениями g_i и g вместо f_0^i и f_0^i.

§ 5. Коэффициенты активности

Согласно основным законам термодинамики, работа над системой при постоянной температуре равна увеличению ее свободной энергии. Последняя, в соответствии с определением Гельмгольца, есть, как известно, термодинамическая функция [5]

$$F = U - TS,$$

где U — энергия, а S — энтропия системы. К первоначальной системе объема Ω путем изотермического и обратимого процесса прибавлена полная работа

$$A = \bar{A} + W,$$

которая дается выражением (1). Она, таким образом, представляет увеличение свободной энергии этой системы при изменении концентрации раствора, вызванной смещением полупроницаемой перегородки.

Свободная энергия, увеличение которой измеряется работой $\bar{A}$, соответствует идеальному раствору в терминологии § 1. Поскольку при бесконечном разведении различие между идеальным и реальным растворами отсутствует, W представляет собой величину, которую следует прибавить к свободной энергии идеальной системы, чтобы получить свободную энергию реальной системы. Полная система состоит из раствора ниже полупроницаемой перегородки и отделенного чистого растворителя выше перегородки. Очевидно, W — это также разность между свободными энергиями реального и идеального растворов. Если первую обозначить через F, а вторую — через $\bar{F}$, мы имеем

$$F = \bar{F} + W.$$

Как известно, согласно Гиббсу, обычно гораздо проще пользоваться термодинамическим потенциалом Z, а не свободной энергией F. Потенциал Z отличается от F только слагаемым pV и приспособлен для наблюдений, которые производятся при постоянном давлении p и температуре T. Мы имеем

$$Z = F + pV.$$

Вариация при постоянных температуре и давлении (обозначаемая буквой Δ) равна

$$\Delta Z = A + p\,\Delta V.$$

Работа, совершаемая над системой внешним давлением p, равна $-p\Delta V$, и мы находим

$$\Delta F = A.$$

[5] Мы будем пользоваться свободной энергией Гельмгольца и ниже — термодинамическим потенциалом Гиббса вместо ранее применявшихся потенциалов, которые предпочитал Планк, поскольку выражение работы через эти величины имеет более простой вид.

Если работа внешнего давления пренебрежимо мала, то все утверждавшееся о соотношении между реальной и идеальной свободной энергией выполняется с высокой точностью для соотношения между истинным термодинамическим потенциалом Z и идеальным термодинамическим потенциалом $\overline{Z}$, так что

$$Z = \overline{Z} + W. \tag{11}$$

Фактически мы пользуемся величинами F или Z, не различая эти две термодинамические функции; это сводится к тому, что рассматриваемая система считается несжимаемой.

Как известно, идеальный раствор определяется выражением

$$Z = \sum_{i=0}^{s} N_i (\zeta_i + kT \ln c_i),$$

где мы считаем, что к N_0 молекулам растворителя добавлено N_1, ..., N_s молекул (атомов, ионов). Величины ζ_i зависят только от давления и температуры, но не от концентрации; концентрации определяются выражениями

$$\zeta_i = N_i \Big/ \sum_{i=0}^{s} N_i.$$

Таким образом, истинная термодинамическая функция Z разбавленных растворов, согласно (11) и (15′), равна

$$Z = \sum_{i=0}^{s} N_i \left(\zeta_i + kT \ln c_i - \frac{e_i^2 \varkappa}{3D} \right). \tag{12}$$

Обратим внимание на то обстоятельство, что отдельные члены в добавке к $\overline{Z}$ пропорциональны величине $N_i \varkappa$, т. е., согласно (4), числу молекул в степени 3/2. Теперь понятно, почему предыдущие попытки, рассматривавшие выражение для $\overline{Z}$ как начало разложения в ряд по целым степеням N_i и соответствующим образом определявшие следующие члены, не могли успешно объяснить свойства сильных электролитов [3].

Согласно (12), обусловленное изменением чисел N_i изменение термодинамической функции при постоянных давлении и температуре есть

$$\delta Z = \sum_{i=0}^{s} \delta N_i \left(\zeta_i + kT \ln c_i - \frac{e_i^2 \varkappa}{3D} - \sum_{j=0}^{s} \frac{e_j}{3D} N_j \frac{\partial \varkappa}{\partial N_i} \right).$$

Из определения $\varkappa$ сразу следует, что для разбавленных растворов

$$\sum_j \frac{e_j^2}{3D} N_j \frac{\partial \varkappa}{\partial N_i} = \frac{e_i^2 \varkappa}{6D},$$

где индекс i относится к растворенным частицам, т. е. может принимать любое значение от 1 до s. Если, однако, индекс i равен нулю, т. е. для переменной, относящейся к растворителю, мы имеем

$$\sum_j \frac{e_j^2}{3D} N_j \frac{\partial \varkappa}{\partial N_0} = -v_0 \sum_j n_j \frac{e_j^2 \varkappa}{6D},$$

где v_0 обозначает объем, приходящийся на одну молекулу растворителя. Отсюда

$$\delta Z = \delta N_0 \left(\zeta_0 + kT \ln c_0 + v_0 \sum_j n_j \frac{e_j^2 \varkappa}{6D} \right) + \sum_{i=1}^{s} \delta N_i \left(\zeta_i + kT \ln c_i - \frac{e_i^2 \varkappa}{2D} \right). \tag{13}$$

Гиббс назвал множители при δN_i химическими потенциалами μ_i. Для идеального случая

$$\mu_i = \bar{\mu}_i = \zeta_i + kT \ln c_i. \tag{14}$$

Таким образом, соотношение (13) демонстрирует изменение идеального химического потенциала, обусловленное электростатическим взаимодействием ионов. Изменение химического потенциала можно также описать формально, вводя в (14) вместо истинных концентраций c_i фиктивные концентрации $f_i c_i$, которые получаются умножением c_i на численный множитель f_i. Тогда

$$\mu_i = \zeta_i + kT \ln f_i c_j. \tag{14'}$$

Льюис назвал численный множитель f_i «коэффициентом активности молекул данного сорта», а произведение $f_i c_i$ — «активностью». Согласно (13), коэффициент активнсти иона сорта i в пределе разбавленного раствора определяется соотношением [6]

$$\ln f_i = -\frac{e_i^2 \varkappa}{2DkT}. \tag{15}$$

В то же время растворенные ионы влияют также и на активность растворителя, которая характеризуется коэффициентом активности f_0, определяемым соотношением

$$\ln f_0 = v_0 \sum_j n_j \frac{e_j^2 \varkappa}{6DkT}. \tag{15'}$$

Таким образом, в соответствии с только что введенной терминологией, благодаря электростатическому взаимодействию ионов их активность уменьшается, а активность растворителя увеличивается.

[6] Как установлено в предыдущей статье, эта формула с учетом поправки на конечный размер иона имеет исключительно простой вид:

$$\ln f_i = -\frac{e^2 \varkappa_i}{2DkT} \frac{1}{1 + \varkappa a}.$$

Рассмотрим какую-нибудь реакцию между растворенными частицами. Пусть она характеризуется определенными изменениями соответствующих чисел частиц $\delta N_1, \ldots, \delta N_s$; тогда, как известно, условие термодинамического равновесия имеет вид

$$\delta Z = 0.$$

Если сюда подставить выражение для δZ, соответствующее идеальному газу, получится закон действующих масс Гульдберга—Вааге. В общем случае оказывается, однако, что в закон действующих масс вместо концентраций c_i должны войти активности $f_i c_i$, так что коэффициенты активности можно определить и с помощью исправленного закона действующих масс. Эти коэффициенты были определены аналогичным, хотя и не идентичным образом в нашей первой статье.[6] Там мы ввели в качестве коэффициентов активности такие числа, на которые надо поделить концентрации, чтобы получить соответствующие активности. Определение, данное выше, представляется мне предпочтительнее, так как обладает тем преимуществом, что согласуется с предыдущими работами, в частности с работой Льюиса.

Можно, далее, заметить, что иногда для практических целей вместо отдельных коэффициентов активности f_i вводится коэффициент активности f всех растворенных солей. Для полностью диссоциированной соли с молекулами, расщепленными на

$$\nu = \nu_1 + \ldots + \nu_i + \ldots + \nu_s$$

ионов, полный коэффициент активности определяется с помощью соотношения

$$\nu \ln f = \sum \nu_i \ln f_i, \qquad (16)$$

которое мы тоже примем.[7] Это определение аналогично определению осмотического коэффициента (10).

§ 6. Экспериментальные результаты по коэффициентам активности

Начиная с 1907 г. Льюис утверждал [5], что различного рода трудности, возникающие в настоящее время в самых различных областях при применении классических законов Вант-Гоффа и Гульдберга—Вааге в теории Аррениуса, лучше всего преодолеть путем систематического обобщения основных положений термодинамики. Формально оно осуществляется введением активностей вместо концентраций — метод, который связан с обсуждением в следующем параграфе данной статьи. Из приведенных выше рассуждений явствует, что таким путем первоначальные химиче-

[7] Я опубликовал короткую заметку [4] относительно связи между активностью и экспериментальными данными по растворимости. Более детально этот вопрос рассмотрен в диссертации Шеррера (O. Scherrer).

ские потенциалы Гиббса превращаются в новые, менее определенные величины, с которыми, однако, легче иметь дело. Поскольку, как известно, все разнообразные термодинамические явления можно вывести с помощью этих потенциалов, определение коэффициентов активности стало экспериментальной задачей, причем с самого начала было очевидно, что в принципе для этого достаточно изучить на опыте количественное поведение любого явления. В поставленной таким образом работе последовательно отвергались спекуляции относительно происхождения коэффициентов активности и их интерпретации на основе молекулярной теории. Обзор результатов [6],[8] датированный 1921 г., который тем временем привлек мое внимание, приводит на основе обширного экспериментального материала к формулировке теоремы, которую Льюис называет «гипотезой независимости коэффициентов активности ионов»: в разбавленных растворах коэффициент активности произвольного иона зависит исключительно от полной ионной силы раствора [8].

Что следует понимать под ионной силой (перевод английского термина «ionic strength»), было определено ранее [9]. Льюис называет ионной силой величину, которая в наших обозначениях пропорциональна

$$\sum n_i e_i^2.$$

Для ионов каждого сорта он составляет произведение числа молей ионов этого сорта, содержащихся в одном литре, на квадрат валентности, суммирует эти произведения по всем сортам ионов и делит на 2. Фактическое число ионов n_i в одном кубическом сантиметре пропорционально числу молей в литре, заряд e_i иона равен $z_i\varepsilon$, где z_i обозначает валентность, а ε — заряд электрона. Таким образом, фактически эта сумма пропорциональна ионной силе.

В примечании к формулировке своей гипотезы Льюис объясняет, что следует понимать под разбавленными растворами. Он предпочитает, чтобы этот термин интерпретировался таким образом, чтобы данная теорема стала предельным законом. Иными словами, его теорема выполняется тем точнее, чем более разбавлен раствор, и становится абсолютно точной для бесконечно разбавленных растворов. Сравним это утверждение с нашим теоретическим результатом. Согласно (15), мы имеем следующий предельный закон:

$$\ln f_i = -\frac{e_i^2 \varkappa}{2DkT},$$

где $\varkappa$, согласно (4), определяется выражением

$$\varkappa^2 = \frac{4\pi}{DkT}\sum n_i e_i^2.$$

Следовательно, теория приводит к формуле, соответствующей теореме Льюиса.

[8] Пока эта статья находилась в печати, мне попалась публикация [7], в которой весьма детально описаны методы, применявшиеся Льюисом с сотрудниками.

Далее, нужно подчеркнуть, что Льюис и Линхарт пришли к экспериментальному результату [10], что при низких концентрациях логарифм коэффициента активности сам изменяется пропорционально степени концентрации, равной приблизительно 1/2. Льюис считает величину 1/2 правильной [11], и теория на самом деле дает пропорциональность $\varkappa$, т. е. квадратному корню из концентрации.

В свете наших теоретических воззрений причину соотношений, обнаруженных Льюисом на опыте, нужно видеть в том факте, что толщина ионной атмосферы есть определяющий фактор для энергии раствора и что при низких концентрациях эту толщину можно считать обратно пропорциональной квадратному корню из концентрации и не зависящей от индивидуальных свойств ионов, за исключением их валентности. Основываясь на гипотезе независимости коэффициентов активности, которая считается справедливой также для несколько бо́льших концентраций, и исходя из предположения о равенстве активностей ионов K и Cl, Льюис приводит таблицу этих коэффициентов для отдельных ионов как функцию ионной силы [12]. Он замечает, что эти цифры были получены на основании отрывочных материалов и, следовательно, нуждаются в проверке. Согласно теории, данная гипотеза может годиться только для разбавленных растворов, и коль скоро она справедлива, свойства иона определяются исключительно валентностями ионов, имеющихся в растворе. Однако между разными одновалентными ионами обнаруживаются определенные различия; это можно также усмотреть из таблицы Льюиса. Таким образом, предположение о том, что активность иона зависит только от ионной силы раствора, не вполне оправдывается, и соответствующие числа оказываются не вполне точными; вследствие этого в расчетах возникает неопределенность. Чтобы быть последовательным, эти предельные законы следует дополнить рассмотрением индивидуальных свойств. Первым шагом в этом направлении можно считать введение средних ионных радиусов в нашей предыдущей статье. Несмотря на эти возражения, мы применим количественно предельный закон (15) и сравним его с цифрами Льюиса. Ввиду вышеупомянутой экстраполяции, которую нельзя вполне оправдать, это сравнение не достигает точности, которую мы пытались достигнуть в предыдущей статье, обсуждая измерения понижения точки замерзания. Если число молей ионов сорта i, растворенных в одном литре, равно γ_i, а валентность есть z_i, то

$$J = \frac{1}{2} \sum z_i^2 \gamma_i$$

есть величина, которую Льюис называет ионной силой раствора. Соотношение (4), переписанное через величину J, принимает вид

$$\varkappa^2 = \frac{8\pi\varepsilon^2}{DkT} \frac{N}{1000} J,$$

где ε — заряд электрона, а N — число Лошмидта. Далее, из (15) мы имеем

$$\ln f_i = -\frac{\varepsilon^2}{2DkT} \left(\frac{8\pi\varepsilon^2}{DkT} \frac{N}{1000}\right)^{1/2} z_i^2 \sqrt{J} = -B_i z_i^2 \sqrt{J}. \qquad (17)$$

В этой статье, так же как и в формуле (17), в частности, мы пользуемся натуральными логарифмами; соответственно множитель пропорциональности обозначается B_e. Переходя к обычным логарифмам, мы пишем

$$\log f_i = -B_{10} z_i^2 \sqrt{J}. \qquad (17')$$

t, °C	B_e	B_{10}	t, °C	B_e	B_{10}
0	1.12	0.485	60	1.23	0.535
20	1.15	0.499	80	1.27	0.553
40	1.19	0.519	100	1.31	0.568

В таблице приводятся теоретические значения B_e и B_{10}, полученные по формуле (17) для водных растворов в предположении, что диэлектрическую постоянную при температуре t °C можно вычисить по формуле Друде [13]

$$D = 88.23 - 0.40441t + 0.001035t^2$$

и что $k = 1.371 \cdot 10^{-6}$, $\varepsilon = 4.77 \cdot 10^{-10}$, $N = 6.06 \cdot 10^{23}$. Согласно (17′), при 20 °C коэффициенты активности для одновалентных ионов в растворах с ионной силой $J = 0.01$ и $J = 0.1$ равны соответственно $f_i = 0.89$ и $f_i = 0.70$. Числа в таблице Льюиса меняются от $f_i = 0.92$ до $f_i = 0.85$ для $J = 0.01$ и от $f_i = 0.84$ до $f_i = 0.61$ для $J = 0.1$. При той же самой температуре опять-таки по формуле (17′) мы получаем для двухвалентных ионов в растворах с ионной силой $J = 0.01$ и $J = 0.1$ соответственно $f_i = 0.63$ и $f_i = 0.23$. В таблице Льюиса различные двухвалентные ионы металлов сгруппированы вместе. Для вышеупомянутых значений ионной силы $J = 0.01$ и $J = 0.1$ для этих групп приводятся соответственно значения $f_i = 0.60$ и $f_i = 0.34$, в то время как для ионов SO_4 даются значения $f_i = 0.56$ и $f_i = 0.26$.

Формулы (17) и (17′) не содержат подгоночных констант. По этой причине, а также в силу обсуждавшихся выше ограничений согласие между теорией и экспериментальными значениями, которые получал Льюис в течение многих лет, не зная теории, можно считать удовлетворительным.

§ 7. Общие замечания относительно активности

В заключение я хотел бы привести изложенные соображения в соответствие с общими законами термодинамики, чтобы облегчить понимание этой статьи для тех, кто до сих пор не сталкивался с данной совокупностью проблем.

Очевидно, что, вообще говоря, выражение для термодинамического потенциала идеального раствора

$$\bar{Z} = \sum N_i (\zeta_i + kT \ln c_i) \qquad (18)$$

можно применить к реальным обстоятельствам, прибавив к нему слагаемое

$$W = \sum N_i w_i, \tag{19}$$

где функции w_i зависят от давления и температуры, так же как и от концентраций. В частном примере, о котором говорилось выше, W — это электрическая работа, определенная с помощью специальных соображений, основанных на молекулярной теории. Если добавочный член W записать в виде

$$W = \sum N_i kT \ln h_i, \tag{19'}$$

подразумевающем, что

$$h_i = \exp(w_i/kT),$$

потенциал истинного раствора примет вид

$$\bar{Z} = Z + W = \sum N_i (\zeta_i + kT \ln h_i c_i). \tag{20}$$

Подводя итоги, можно сказать следующее.

Чтобы получить потенциал реального раствора, нужно вместо реальных концентраций c_i подставить фиктивные концентрации $h_i c_i$, которые получаются из реальных умножением на некоторые факторы h_i. Коль скоро факторы h_i известны, все свойства раствора можно получить термодинамическими методами. Задачей Льюиса, о которой говорилось в предыдущем параграфе, было получить сведения о факторах h_i экспериментальными методами; мы пытались сделать то же самое теоретическими методами. Ранее, однако, соответствующие утверждения и рассуждения в литературе не формулировались в таких терминах. Они использовали понятие активностей и коэффициентов активности. Их можно получить дифференцированием величин h_i, поэтому я позволю себе назвать величины h_i потенциалами активности.

Вариация термодинамического потенциала, соответствующая изменению чисел молекул N_i (при постоянных давлении и температуре), равна

$$\delta Z = \sum_i \delta N_i \left(\zeta_i + kT \ln c_i + kT \ln h_i + kT \sum_j N_j \frac{\partial \ln h_j}{\partial N_i} \right), \tag{21}$$

поскольку в общем случае потенциалы активности зависят от всех концентраций. Это выражение можно также преобразовать к виду, соответствующему формуле (20), положив

$$\delta Z = \sum_i \delta N_i (\zeta_i + kT \ln f_i c_i), \tag{22}$$

где новые коэффициенты f_i связаны с потенциалами активности соотношением

$$\ln f_i = \ln h_i + \sum_j N_j \frac{\partial \ln h_j}{\partial N_i}. \tag{22'}$$

Как известно, множители при δN_i в (22) можно назвать, следуя Гиббсу, химическими потенциалами соответствующих компонент. В идеальном растворе химический потенциал $\bar{\mu}_i$ i-ой компоненты есть

$$\bar{\mu}_i = \zeta_i + kT \ln c_i.$$

Новое выражение опять отличается от этого заменой фактических концентраций c_i фиктивными концентрациями $f_i c_i$, так что

$$\mu_i = \zeta_i + kT \ln f_i c_i.$$

Введенные таким образом коэффициенты f_i называются коэффициентами активности; они выражаются через потенциалы активности по формуле (22′).

Возможная реакция характеризуется определенными относительными значениями $\delta_i N$; соответствующее условие равновесия имеет вид $\delta Z = 0$. Если в качестве Z взять идеальное значение $\overline{Z}$, получается закон действующих масс Гульдберга—Вааге (в логарифмической форме). В общем случае, описываемом соотношением (22), этот закон изменится лишь в той мере, в какой величины c_i заменятся величинами $f_i c_i$. Поэтому $f_i c_i$ можно назвать активностью соответствующей компоненты, и можно утверждать следующее.

В идеальном растворе активность совпадает с концентрацией, фактически, однако активность и концентрация различаются коэффициентом активности и закон действующих масс имеет место, только если вместо концентраций подставить активности.

Таким образом, разработана схема, полностью соответствующая очерченной Льюисом в 1907 г., и теперь можно попробовать осмыслить экспериментально или теоретически причину понижения или повышения эффективности, измеряемой коэффициентами активности.

На практике мы можем различать процессы, когда меняется число молекул растворителя и когда меняется число молекул растворенного вещества.

К первой категории относятся явления осмотического давления, понижения точки замерзания, повышения точки кипения, понижения давления паров. Если, например, при движении полупроницаемой перегородки через нее проходит δN_0 молекул растворителя, то при этом совершается работа $P v_0 \delta N_0$, где v_0 — объем, приходящийся на одну молекулу растворителя. Изменение потенциала при потере раствором δN_0 молекул, которые переходят в чистый растворитель, равно

$$\delta N_0 \, [\zeta_0 - (\zeta_0 + kT \ln f_0 c_0)].$$

Отсюда известным путем получается осмотическое уравнение состояния

$$P v_0 = -kT \ln f_0 c_0, \qquad (23)$$

из которого в качестве первого приближения при низких концентрациях получается уравнение состояния Вант-Гоффа. Таким образом, с помощью

явлений первой группы можно определить коэффициент активности растворителя f_0.

Ко второй группе относятся явления, связанные с законом действующих масс, — растворимость и изменение растворимости, электродвижущая сила и т. п. Например, для полностью диссоциировавшего электролита, чьи молекулы расщепляются на

$$\nu = \nu_1 + \ldots + \nu_i + \ldots + \nu_s$$

частиц сортов 1, ..., s, добавление к раствору одной молекулы растворенной соли вызывает изменение потенциала на величину

$$\sum_{i=1}^{s} \nu_i (\zeta_i + kT \ln f_i c_i) = \sum_{i=1}^{s} \nu_i \bar{\mu}_i + kT \sum_{i=1}^{s} \nu_i \ln f_i,$$

где $\bar{\mu}_i$ обозначает химический потенциал для идеального случая.

Если, как и раньше, определить коэффициент активности соли с помощью соотношения

$$\nu \ln f = \sum \nu_i \ln f_i, \tag{24}$$

явления второго типа позволяют определить в этих терминах коэффициент активности соли.

Ввиду этих общих термодинамических соотношений излишне вводить осмотические коэффициенты в дополнение к коэффициентам активности растворителя и растворенного вещества. Если все-таки это сделать, как предлагает Бьеррум и как это делалось для разбавленных растворов в § 4, тогда соотношение между осмотическим коэффициентом и коэффициентом активности приобретает практическое значение. Это соотношение, в частности, обсуждал Бьеррум [14]. Если N молекул (полностью диссоциированной) соли растворено в N_0 молекулах воды, то мерой концентрации соли служит величина

$$C = N/N_0.$$

Для достаточно малых концентраций написанное выше осмотическое уравнение состояния принимает вид [9]

$$Pv_0/kT = \nu C - \ln f_0.$$

---

[9] Мы имеем

$$c_0 = 1 - \sum c_i = 1 - \nu C,$$

и разложение $\ln c_0$ можно написать в виде

$$\ln c_0 = \ln (1 - \nu C) = -\nu C,$$

если число растворенных частиц считается малым по сравнению с числом молекул растворителя.

Таким образом, дополнительный член $-\ln f_0$ есть мера изменения осмотического закона, обусловленная молекулярными силами; по Бьерруму, осмотический коэффициент g определяется соотношением

$$Pv_0/kT = g\nu C.$$

Отсюда

$$g = 1 - \frac{1}{\nu C} \ln f_0. \tag{25}$$

Как f_0, так и f получаются из потенциала активности (22′) (последняя величина — с помощью своего определения (24)). Считая, что эти потенциалы могут зависеть только от концентраций $c_1, \ldots, c_i, \ldots, c_s$, и написав в принятом приближении, достаточно точном для разбавленных растворов,

$$c_1 = N_1/N_0, \ \ldots, \ c_i = N_i/N_0, \ \ldots, \ c_s = N_s/N_0,$$

мы получаем

$$\frac{\partial}{\partial N_0} = -\frac{1}{N_0} \sum_i c_i \frac{\partial}{\partial c_i}$$

и

$$\frac{\partial}{\partial N_i} = \frac{1}{N_0} \frac{\partial}{\partial c_i}.$$

Кроме того, следует считать в соответствии с изложенными выше рассуждениями, основанными на молекулярной теории, что коэффициент активности растворителя h_0 равен единице. Тогда, согласно (22′),

$$\ln f_0 = -\sum_i \sum_j c_i c_j \frac{\partial \ln h_j}{\partial c_i} = -C^2 \sum_i \sum_j \nu_i \nu_j \frac{\partial \ln h_j}{\partial c_i}. \tag{26}$$

С другой стороны, также в соответствии с (22′),

$$\nu \ln f = \sum_i \nu_i \ln f_i = \sum_i \nu_i \ln h_i + C \sum_i \sum_j \nu_i \nu_j \frac{\partial \ln h_j}{\partial c_i}. \tag{26′}$$

Если потенциал активности соли определяется выражением

$$\nu \ln h = \sum_i \nu_i \ln h_i,$$

то двойные суммы в (26) и (26′) сразу получаются дифференцированием этого потенциала активности по концентрации C. Действительно,

$$\frac{d}{dC} (\nu \ln h) = \sum_i \nu_i \frac{\partial}{\partial c_i} (\nu \ln h) = \sum_i \sum_j \nu_i \nu_j \frac{\partial \ln h_j}{\partial c_i}.$$

Отсюда

$$\begin{aligned} \ln f_0 &= -C^2 \frac{d}{dC} (\nu \ln h), \\ \nu \ln f &= \nu \ln h + C \frac{d}{dC} (\nu \ln h). \end{aligned} \tag{27}$$

Эти соотношения позволяют по потенциалу активности найти коэффициент активности растворителя, так же как и коэффициенты активности растворенной соли. Исключая этот потенциал, получаем либо соотношение

$$\frac{d}{dC}\ln f = -\frac{1}{\nu C}\frac{d}{dC}\ln f_0, \tag{28}$$

либо, если f_0 заменить, в соответствии с (25), осмотическим коэффициентом,

$$\frac{d}{dC}\ln f = \frac{g-1}{C} + \frac{d}{dC}(g-1). \tag{28'}$$

Последнее соотношение получил Бьеррум. Если, например, в опытах по измерению осмотического давления получится зависимость

$$g = 1 - \alpha C^{1/2}$$

с экспериментально определенной постоянной α, то из (28′) следует, что

$$\ln f = -3\alpha C^{1/2}.$$

Бьеррум использовал это соотношение аналогичным образом.

Я хочу подчеркнуть, что обсуждение в этом последнем разделе не содержит результатов, которые нельзя найти в литературе по данному вопросу. Можно, однако, надеяться, что этот систематический обзор окажется полезным.

Цюрих,
22 января 1914 г.

Литература

1. *Debye P.* De moderne ontwikkelung van der elektrolyt-theorie. — In: Handelingen van het 18e Natuur- en Geneeskundig-Congres. Maastricht, 1923; *Debye P.*, *Hückel E.*, Phys. Ztschr.. 1923, **24**, **185**, 305. *(Статьи 1 и 2 раздела III)*.
2. *Van Laar J. J.* Sechs Vorträge über das thermodynamische Potential. Braunschweig, 1906.
3. *Jahn H.*, Ztschr. phys. Chem., 1901, **37**, 490; **38**, 125; 1902, **41**, 257; 1905, **50**, 129; *Nernst W.*, ibid., 1901, **38**, 484.
4. *Debye P.*, Chem. Weekblad, 1923, **20**, 562.
5. *Lewis G. N.*, Proc. Amer. Acad., 1907, **43**, 259; Ztschr. phys. Chem., 1907, **61**, 109; 1909, **70**, 212.
6. *Lewis G. N.*, *Randall M.*, J. Amer. Chem. Soc., 1921, **43**, 1112.
7. *Lewis G. N.*, *Randall M.* Thermodynamics and the free energy of chemical substances. New York: McGraw-Hill Book Company, 1923.
8. *Lewis G. N.*, J. Amer. Chem. Soc., 1921, **43**, 1145.
9. *Lewis G. N.*, J. Amer. Chem. Soc., 1921, **43**, 1140.
10. *Lewis G. N.*, *Linhart*, J. Amer. Chem. Soc., 1919, **41**, 1981.
11. *Lewis G. N.*, J. Amer. Chem. Soc., 1921, **43**, 1121.
12. *Lewis G. N.*, J. Amer. Chem. Soc., 1921, **43**, 1147.
13. *Drude P.*, Ann. Physik, 1896, **59**, 61.
14. *Bjerrum N.*, Ztschr. Electrochem., 1918, **24**, 325; Ztschr. phys. Chem., 1923, **104**, 406.

Статья 4

ЗАМЕЧАНИЯ ОТНОСИТЕЛЬНО ТЕОРЕМЫ О СКОРОСТИ КАТАФОРЕТИЧЕСКОЙ МИГРАЦИИ ВЗВЕШЕННЫХ ЧАСТИЦ

(*Совместно с Э. Хюккелем*)

Поступила в редакцию
12 декабря 1923 г.

1. Хорошо известно, что малые частицы, взвешенные в жидкости, начинают мигрировать в присутствии электрического поля (напряженность которого будет обозначаться через X), причем скорость миграции V оказывается пропорциональной напряженности поля. Обычно вслед за Гельмгольцем считают, что такие частицы имеют относительно жидкости разность потенциалов ψ и несут соответствующий поверхностный заряд, который оказывает электростатическое притягивающее или отталкивающее воздействие на ионы окружающей жидкости. Следовательно, вблизи поверхности таких частиц создается ионная атмосфера противоположного знака, структуру которой уже рассматривали Гуй [1] и Чапмен [2]. Недавно и нам приходилось иметь дело с этим вопросом для объяснения свойств сильных электролитов [3]. Для многих вопросов, таких как рассматривавшиеся Гельмгольцем, нет нужды знать точное распределение зарядов этой ионной атмосферы, достаточно знать, что она распространяется заметным образом только на очень короткие расстояния. Если приложить электрическое поле X, то на частицу будет действовать электрическая сила, направленная, например, вправо. Соответственно частица начнет двигаться вправо. Если бы ионной атмосферы не было, установившаяся стационарная скорость была бы пропорциональна полному заряду частицы, тогда как возникающее течение жидкости не зависело бы от этого заряда. На самом деле, однако, такая атмосфера имеется, и поскольку она несет противоположный по отношению к частице заряд, напряженность поля X будет взаимодействовать с элементом объема жидкости, стремясь переместить его влево. В итоге, из-за возросшего трения, установившаяся стационарная скорость V получается меньше, чем в воображаемом случае отсутствующей ионной атмосферы. Основываясь на рассмотрении Смолуховского [4], можно получить [1] очень простую формулу для V, которая считается справедливой, независимо от распределения зарядов ионной атмосферы и даже от формы взвешенных частиц. Она имеет следующий вид:

$$V = \frac{1}{4\pi} \frac{D\bar{\psi}}{\eta} X, \qquad (1)$$

где V обозначает скорость, D — диэлектрическую постоянную, η — коэффициент вязкости жидкости, $\bar{\psi}$ — потенциал частицы по отношению к жидкости, а X — напряженность тянущего электрического поля.

---

[1] См., например, [5]

В пренебрежении ионной атмосферой скорость получилась бы пропорциональной заряду частиц, в то время как теперь она пропорциональна потенциалу. Было бы совершенно неправильно считать, что этот потенциал просто пропорционален заряду частицы, так что замена заряда потенциалом сводится просто к введению коэффициента пропорциональности. В действительности наличие ионной атмосферы существенно усложняет соотношение между зарядом и потенциалом, так что удвоение заряда не приводит к удвоению потенциала. Однако еще удивительнее то обстоятельство, что независимо от формы частицы коэффициент пропорциональности в этой формуле всегда равен численно $1/4\pi$. Эти соображения и побудили нас изучить обоснование формулы (1) для скорости катафоретической миграции. В итоге получился следующий результат. Оказывается справедливой формула

$$V = C\frac{D\bar{\psi}}{\eta}X. \qquad (1')$$

Она не зависит от распределения зарядов в ионной атмосфере, если только толщина атмосферы мала (в пределе — бесконечно мала) по сравнению с линейными размерами частицы. Это предположение уже делал Смолуховский, в большинстве случаев оно, без сомнения, выполняется. Однако, вообще говоря, неправильно полагать численный множитель C равным $1/4\pi$. На самом деле C зависит от формы частиц; точное значение этого множителя можно получить только путем детального анализа движения жидкости для данного частного случая. Ниже мы изложим соображения, которые дают формулу (1′). Мы не будем приводить расчетов C для частных случаев. Может быть, достаточно сказать, что для частиц сферической формы [2] C равно

$$C = 1/6\pi,$$

в то время как для цилиндра

$$C = 1/4\pi.$$

2. Будем считать, что жидкость имеет вязкость η и плотность заряда ρ, так что под действием поля напряженности $\mathfrak{E}$ на каждый элемент объема действует сила

$$\mathfrak{F} = \rho\mathfrak{E}. \qquad (2)$$

Далее, обозначим через ψ потенциал, связанный с распределением зарядов. Тогда

$$\Delta\psi = -\frac{4\pi}{D}\rho,$$

и мы можем написать также и следующее выражение для $\mathfrak{F}$:

$$\mathfrak{F} = -\frac{D}{4\pi}\mathfrak{E}\,\Delta\psi. \qquad (2')$$

[2] Можно заметить, что в частном случае сферической частицы скорость миграции пропорциональна потенциалу, независимо от предположения о малой толщине двойного слоя; коэффициент пропорциональности есть $1/6\pi$.

Будем считать, что частица произвольной формы покоится в жидкости. Жидкость протекает мимо частицы таким образом, что на больших расстояниях линии тока параллельны оси x прямоугольной системы координат, и значение скорости равно $-V$. Считается, далее, что напряженность поля направлена по оси x, так что компоненты вектора $\mathfrak{E}$ равны $(X,\ 0,\ 0)$. Если значение скорости в какой-то точке жидкости есть $\mathfrak{v}$, а давление в той же самой точке есть p, то уравнения движения имеют вид

$$h \operatorname{rot} \operatorname{rot} \mathfrak{v} + \operatorname{grad} p = \mathfrak{F}, \qquad \mathfrak{F} = -\frac{D}{4\pi}\mathfrak{E}\,\Delta\psi. \tag{3}$$

Из этих уравнений определяется $\mathfrak{v}$ при условиях, что на бесконечности эта величина принимает значение $-V,\ 0,\ 0$, в то время как на поверхности частицы она обращается в нуль.

Прежде всего можно отделить ту часть потока, которая описывает воздействие силы $\mathfrak{F}$, но не удовлетворяет граничным условиям. Этим условиям можно удовлетворить, прибавив дополнительный поток, который с вычислительной точки зрения обладает тем удобным свойством, что он возникает не под действием каких бы то ни было сил. Так получается, если искать решения в следующем виде:

$$\begin{gathered} p = -\frac{DX}{4\pi}\frac{\partial\psi}{\partial x} + p^*, \\ \mathfrak{v}_x = \frac{DX}{4\pi\eta}\psi - \frac{DX}{4\pi\eta}\frac{\partial\Pi}{\partial x} + \mathfrak{v}_x^*, \\ \mathfrak{v}_y = -\frac{DX}{4\pi\eta}\frac{\partial\Pi}{\partial y} + \mathfrak{v}_y^*, \\ \mathfrak{v}_z = -\frac{DX}{4\pi\eta}\frac{\partial\Pi}{\partial z} + \mathfrak{v}_z^*, \quad \Delta\Pi = \frac{\partial\psi}{\partial x}. \end{gathered} \tag{4}$$

Можно убедиться, что если по данному потенциалу определить с помощью последнего уравнения (4) новую потенциальную функцию Π и принять во внимание первые уравнения (4) для p и $\mathfrak{v}$, то величины со звездочками, p^* и $\mathfrak{v}^*$, должны удовлетворять уравнениям, в которых не фигурирует сила:

$$\eta \operatorname{rot} \operatorname{rot} \mathfrak{v}^* + \operatorname{grad} p^* = 0, \qquad \operatorname{div} \mathfrak{v}^* = 0. \tag{5}$$

3. Начнем с того, что пренебрежем потоком $\mathfrak{v}^*$ и определим, какие силы действуют на частицу со стороны остального потока. Потенциальная функция Π удовлетворяет уравнению

$$\Delta\Pi = \partial\psi/\partial x.$$

Если ионная атмосфера простирается лишь на малое расстояние от поверхности в глубь жидкости, $\partial\psi/\partial x$ принимает значения, представля-

ющие интерес только внутри тонкого слоя, окружающего частицу. Рассмотрим элемент поверхности тела $d\sigma$ и введем прямоугольную систему координат s_1, s_2, n такую, что n есть направление внешней нормали, в то время как s_1 и s_2 касательны к поверхности частицы. В предельном случае мы имеем

$$\partial\psi/ds_1 = \partial\psi/\partial s_2 = 0,$$

так что ψ изменяется только в направлении нормали n. Условие справедливости этого предположения требует, очевидно, чтобы наименьший радиус кривизны поверхности частицы в рассматриваемой точке мог бы считаться большим по сравнению с толщиной ионной атмосферы. Считая, что нужно учитывать только производную $\partial\psi/\partial n$, мы и рассматриваем предельный случай очень тонкой ионной атмосферы. Обозначим далее направляющие косинусы нормали n в системе координат x, y, z через α, β, γ. Тогда

$$\frac{\partial\psi}{\partial x} = \alpha \frac{\partial\psi}{\partial n}$$

и Π можно определить из уравнения

$$\frac{d^2\Pi}{dn^2} = \alpha \frac{d\psi}{dn}.$$

Отсюда получаем

$$\Pi = \alpha \left(\int_0^n \psi dn - \int_0^\infty \psi dn \right), \tag{6}$$

если постоянную интегрирования выбрать так, чтобы Π исчезало на больших расстояниях от поверхности.

Обозначим через p' и $\mathfrak{v}'$ величины, которые складываются с p^* и $\mathfrak{v}^*$ в уравнениях (4). Из (6) следует, что

$$\begin{aligned} p' &= -\frac{DX}{4\pi} \frac{\partial\psi}{\partial x}, \\ \mathfrak{v}'_x &= \frac{DX}{4\pi\eta} (1 - \alpha^2)\psi, \\ \mathfrak{v}'_y &= -\frac{DX}{4\pi\eta} \alpha\beta\psi, \\ \mathfrak{v}'_z &= -\frac{DX}{4\pi\eta} \alpha\gamma\psi. \end{aligned} \tag{7}$$

Для x-компоненты напряжения, p_{nx}, действующего со стороны жидкости в направлении x на элемент поверхности с нормалью n, мы получаем

$$p_{nx} = \alpha p_{xx} + \beta p_{yx} + \gamma p_{zx}. \tag{8}$$

Далее,

$$p_{xx} = -p + 2\eta \frac{\partial \mathfrak{v}_x}{\partial x},$$

$$p_{yx} = \eta\left(\frac{\partial \mathfrak{v}_y}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{v}_x}{\partial y}\right), \tag{8'}$$

$$p_{zx} = \eta\left(\frac{\partial \mathfrak{v}_z}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{v}_x}{\partial z}\right).$$

Таким образом, из (7) вытекает, что

$$p_{nx} = \frac{DX}{4\pi}\left[\alpha\frac{\partial \psi}{\partial x} + (1-\alpha^2)\left(\alpha\frac{\partial \psi}{\partial x} + \beta\frac{\partial \psi}{\partial y} + \gamma\frac{\partial \psi}{\partial z}\right)\right].$$

Поскольку

$$\frac{\partial \psi}{\partial x} = \alpha\frac{d\psi}{dn}, \qquad \frac{\partial \psi}{\partial y} = \beta\frac{d\psi}{dn}, \qquad \frac{\partial \psi}{\partial z} = \gamma\frac{d\psi}{dn},$$

мы получаем следующее простое выражение для p'_{nx}:

$$p'_{nx} = \frac{DX}{4\pi}\frac{d\psi}{dn}. \tag{9}$$

Чтобы найти полную силу, действующую со стороны жидкости в направлении x и обусловленную потоком $\mathfrak{v}'$, нужно проинтегрировать (9) по поверхности частицы. Согласно основным принципам электростатики,

$$\int \frac{d\psi}{dn}\,d\sigma = -\frac{4\pi e}{D},$$

где e — заряд частицы. В итоге поток жидкости создает силу $-eX$, в то время как на сам заряд действует сила eX. Таким образом, непосредственно действующая сила в точности компенсируется силой трения потока $\mathfrak{v}'$.

Остается только сила, возбуждаемая потоком $\mathfrak{v}^*$, который не обусловлен непосредственно внешней силой и полчиняется уравнениям (5); для его определения существенны граничные условия. Они относятся в первую очередь к поверхности частицы. Там скорость $\mathfrak{v}^*$ должна принимать такое значение, чтобы в сумме с $\mathfrak{v}'$ она давала нуль. Если значения скорости на поверхности частицы снабдить чертой, то условия, которым в силу (7) должны удовлетворять компоненты этой величины, запишутся в виде

$$\overline{\mathfrak{v}_x^*} = -\frac{DX}{4\pi\eta}(1-\alpha^2)\,\overline{\psi},$$

$$\overline{\mathfrak{v}_y^*} = \frac{DX}{4\pi\eta}\alpha\beta\overline{\psi}, \tag{10}$$

$$\overline{\mathfrak{v}_z^*} = \frac{DX}{4\pi\eta}\alpha\gamma\overline{\psi}.$$

С другой стороны, на больших расстояниях требуется, чтобы

$$\begin{aligned} \mathfrak{v}_x^* &= -V, \\ \mathfrak{v}_y^* &= 0, \\ \mathfrak{v}_z^* &= 0, \end{aligned} \tag{11}$$

т. е. чтобы эта скорость была направлена по оси x и принимала определенное значение, равное $-V$.

Скорость $\mathfrak{v}^*$ удовлетворяет уравнениям (5), в которые не входит сила. Ее также можно считать состоящей из двух частей. Одна из них соответствует течению, удовлетворяющему закону Стокса, — для нее на бесконечности выполняются условия (11), а на поверхности частицы она обращается в нуль. Поскольку в данном случае скорость удовлетворяет линейным уравнениям, эта часть везде должна быть пропорциональна V. Вторая часть на поверхности частицы удовлетворяет условиям (10), а на бесконечности обращается в нуль. Ее составляющие пропорциональны

$$\frac{DX}{4\pi\eta}\bar{\psi}.$$

Поток, состоящий из этих двух парциальных потоков, удовлетворяет в целом условиям (10) и (11).

Полная сила K, создаваемая потоком $\mathfrak{v}^*$, получается интегрированием компонент напряжений, вычисленных по формулам (8′), по поверхности частицы. В итоге получается результат следующего вида:

$$K = -A_1\eta V + A_2 DX\bar{\psi}. \tag{12}$$

Обе величины, A_1 и A_2, имеют размерности длины; для них нельзя дать общих выражений.

Из (12) явствует, что вполне осуществима ситуация, когда полная сила (12), действующая на частицу, обращается в нуль. В этом случае V определяется из соотношения

$$V = \frac{A_2}{A_1}\frac{DX}{\eta}\bar{\psi}. \tag{13}$$

Отношение A_2/A_1 — безразмерное число — мы будем обозначать C. Тогда для $K = 0$ мы получаем

$$V = C\frac{DX}{\eta}\bar{\psi}. \tag{14}$$

Другой возможный случай состоит в том, что в отличие от рассмотренного выше жидкость на бесконечности покоится. Он получается прибавлением во всех точках постоянной скорости V, направленной вдоль положительной оси x. Тогда частица движется со скоростью V таким образом, что полная сила, действующая на нее, равна нулю. Поскольку при таких условиях может быть реализован стационарный случай, соотношение (14) дает катафоретическую скорость, с которой движется в жидкости

частица с потециалом $\bar{\psi}$ под действием поля напряженности X. При этом вязкость жидкости есть η, а диэлектрическая постоянная D. Как отмечалось выше, она подтверждает известное общее выражение для зависимости этой скорости от параметров. Оказывается, однако, что численный множитель нельзя легко получить и он зависит от формы частицы.

Цюрих,
11 декабря 1923 г.

Литература

1. *Gouy M.*, J. physique, 1910, **9**, 457.
2. *Chapman D. L.*, Phil. Mag., 1919, **25**, 475.
3. *Debye P.*, *Hückel E.*, Phys. Ztschr., 1923, **24**, 185, 305. (*Статьи 1 и 2 раздела III*).
4. *Smoluchowski M. v.*, Anz. Akad. Wiss., Krakau, 1903, 182.
5. *Freundlich.* Kapillarchemie. 2 ed., p. 331.

Статья 5

ДИСПЕРСИЯ ПРОВОДИМОСТИ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОСТОЯННОЙ СИЛЬНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА[1]

(*Совместно с Х. Фалькенхагеном*)

Поступила в редакцию
30 января 1928 г.

В настоящей статье будет показано, что движение ионов в сильных электролитах характеризуется временем релаксации. Оно является важным фактором, определяющим частотную зависимость проводимости и диэлектрической постоянной. Представленное здесь рассмотрение, хотя и не вполне строгое, обнаружит, какие характерные черты этого явления следует ожидать. Сначала мы вспомним некоторые основные моменты теории электролитов (см. работу Дебая и Хюккеля [1] и обсуждение свойств сильных электролитов в [2]).

Самые существенные силы, действующие между ионами, особенно в разбавленных растворах, это кулоновские силы. Если выделить ион определенного типа, то вследствие теплового движения он будет перемещаться неким сложным образом (от внешних сил, действующих на ионы, мы пока отвлечемся). Представим себе в каждый момент его движения исходящий из иона радиус-вектор $\mathfrak{r}$. Пусть он всегда имеет одни и те же длину и направление. Представим себе, что вблизи конца вектора $\mathfrak{r}$ расположен малый элемент объема dS, в котором время от времени имеется избыточный заряд. В разные моменты времени величина

---

[1] Представлено 7 января на заседании Тюринго-Саксонско-Силезской секции Германского физического общества в Галле.

этого заряда различна. В какой-то момент он будет положительным, в другой — отрицательным. Далее, среднее по времени значение заряда в элементе объема dS мы будем делить на dS, т. е. будем рассматривать среднее по времени значение плотности заряда в элементе объема, которое будем впоследствии называть просто плотностью ионной атмосферы.

В силу принципа Максвелла—Больцмана, безусловно справедливого в рассматриваемом случае статистического равновесия, например, плотность ионной атмосферы возле положительного иона везде отрицательна и вдобавок сферически-симметрична. Естественно, полный заряд этой ионной атмосферы должен быть равен по величине и противоположен по знаку заряду центрального иона. Это означает, что потенциал вокруг выделенного иона, кулоновский при бесконечном разбавлении, отличается от кулоновского при конечных концентрациях. Термодинамика сильных электролитов основана на энергии, непосредственно связанной с существованием этой ионной атмосферы. Сделав следующий шаг в том же направлении, мы смогли вывести законы проводимости сильных электролитов в пределе больших разведений. Если ион движется под влиянием электрического поля, его подвижность зависит от того, имеются ли в его окрестности другие ионы и если имеются, то сколько их. От этого, во-первых, изменяется стоксово трение — это явление раньше называли катафоретическим действием. Во-вторых, ионная атмосфера теряет сферическую симметрию. Оба эффекта уменьшают подвижность.

В этой статье мы не будем пытаться учесть катафоретическое действие, а исследуем только частотную зависимость асимметрии ионного облака. Поэтому мы можем рассчитывать получить только качественные результаты. В следующей статье будут сделаны необходимые уточнения, что, как мы надеемся, будет способствовать лучшему пониманию.

При движении с постоянной скоростью иона сквозь жидкость упомянутая асимметрия создает тормозящую силу. Эта сила появляется благодаря тому, что создание или исчезновение распределения плотности в ионном облаке происходит за малое, но конечное время. Поэтому с самого начала следует ожидать, что заметная частотная зависимость возникает, когда период осцилляций, использованных при измерениях, сравним со временем релаксации. Онзагер показал, что на величину времени релаксации влияет броуновское движение, испытываемое ионами вблизи своих прямолинейных траекторий. Его усовершенствование формулы для проводимости основано на этом замечании. Этим обстоятельством мы также пренебрежем в данной статье. В планируемой в дальнейшем второй статье[a] будет принято во внимание также и это обстоятельство.

Представим себе, что в элементе объема dS имеется в среднем (по времени) $\bar{n}_1\,dS$, ..., $\bar{n}_p\,dS$, ..., $\bar{n}_s\,dS$ ионов сортов 1, ..., p, ..., s с зарядами e_1, ..., e_p, ..., e_s. Пусть далее, D — это диэлектрическая постоянная растворителя, T — абсолютная температура раствора, k — постоянная Больцмана ($1.372 \cdot 10^{-16}$ эрг/град), а $\varkappa^2$ — характеристическая величина теории сильных электролитов

$$\varkappa^2 = \frac{4\pi}{DkT} \sum \bar{n}_p e_p^2. \quad (1)$$

Пусть, далее, v_p — постоянная скорость ионов сорта p, а $\rho_p v_p$ — стоксова сила трения. Если ввести сокращения

$$\omega_p = \rho \frac{v_p}{kT},$$
$$\bar{\rho} = \frac{\sum \bar{n}_p e_p^2 \rho_p}{\sum n_p e_p^2}, \tag{2}$$

добавочную силу можно записать в виде

$$-e_p^2 \frac{\omega_p}{6D} \varkappa. \tag{3}$$

В общем случае она мала по сравнению с силой Стокса. Величина $1/\varkappa$ имеет размерность длины; она характеризует распределение заряда в ионном облаке. Ниже будем часто называть ее толщиной ионного облака (по порядку величины она равна (в см) 10^{-8}, деленному на квадратный корень из концентрации (в молях на литр)).

I. РОЛЬ ВРЕМЕНИ РЕЛАКСАЦИИ В НЕСТАЦИОНАРНЫХ СЛУЧАЯХ (ПРИМЕР ОБРАЩЕНИЯ В НУЛЬ РАВНОВЕСНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ)

Сначала рассмотрим следующий простой вопрос, который один из нас уже кратко обсуждал ранее [2]. Представим себе заряд малых размеров, расположенный в определенном месте электролита. Пусть симметричная ионная атмосфера, соответствующая распределению потенциала вокруг статического иона, достигла равновесного состояния, определяемого принципом Максвелла—Больцмана. Пусть центральный заряд E удалили в некоторый момент времени ($t = 0$). Вопрос состоит в том, по какому закону при этом стремится к нулю плотность заряда ионной атмосферы.

Теперь функция распределения Максвелла — Больцмана более не имеет места. Напротив, мы должны вернуться к основному уравнению, полученному в упомянутой статье [1], основанному на общем уравнении для броуновского движения. Число ионов сорта p в некотором элементе объема меняется со временем по двум причинам: во-первых, вследствие теплового движения, во-вторых, из-за действия на частицы силы $\mathfrak{K}$. Математическое выражение, описывающее этот нестационарный процесс, есть

$$\frac{\partial n_p}{\partial t} = \operatorname{div}\left(\frac{kT}{\rho_p} \operatorname{grad} n_p - \frac{n_p \mathfrak{K}}{\rho_p}\right). \tag{4}$$

Мы предположим теперь, что имеем дело с очень разбавленным раствором. Тогда в выражении, содержащем $\mathfrak{K}$, мы можем подставить вместо n_p значение $\bar{n}_p$, к которому стремится эта величина на больших расстояниях от центрального иона. При таком упрощении уравнение (4) принимает вид

$$\frac{\partial n_p}{\partial t} = \operatorname{div}\left(\frac{kT}{\rho_p} \operatorname{grad} n_p - \frac{\bar{n}_p \mathfrak{K}}{\rho_p}\right). \tag{5}$$

В данном случае внешние силы, действующие на ионы, могут отсутствовать. Поэтому мы будем учитывать только внутренние силы, определяемые потенциалом Φ, которые мы можем положить равными

$$\mathfrak{K} = -e_p \operatorname{grad} \Phi.$$

Далее мы полагаем

$$n_p = \bar{n}_p + \nu_p \tag{6}$$

и получаем для отклонения ν_p числа ионов сорта p от постоянного значения $\bar{n}_p$ следующее дифференциальное уравнение:

$$\frac{\partial \nu_p}{\partial t} = \operatorname{div}\left(\frac{kT}{\rho_p} \operatorname{grad} \nu_p + \bar{n}_p \frac{e_p}{\rho_p} \operatorname{grad} \Phi\right). \tag{7}$$

К нему следует добавить уравнение Пуассона

$$\operatorname{div} \operatorname{grad} \Phi = -\frac{4\pi}{D} \sum e_p \nu_p. \tag{8}$$

Определяя закон стремления к нулю равновесного распределения, мы упростим задачу, выбрав случай одно-одновалентной соли KCl, ионы которой имеют равные подвижности. В этом частном случае

$$\begin{gathered} \bar{n}_1 = \bar{n}_2 = n, \quad e_1 = E, \quad e_2 = -E, \\ \nu_1 = f, \quad \nu_2 = -f, \quad \rho_1 = \rho_2 = \rho. \end{gathered} \tag{9}$$

Для этого интересного для нас в дальнейшем примера основные дифференциальные уравнения таковы:

$$\frac{\rho}{kT} \frac{\partial f}{\partial t} = \Delta f + \frac{nE}{kT} \Delta \Phi, \tag{10}$$

$$\Delta \Phi = -\frac{8\pi E}{D} f. \tag{11}$$

Если ввести характеристическую величину (1), выражение для которой приводится в данном случае к виду

$$\varkappa^2 = 8\pi n E^2 / DkT,$$

то, подставляя $\Delta\Phi$ из (11), мы находим из (10), что временно́е изменение f определяется следующим уравнением:

$$\frac{\rho}{kT} \frac{\partial f}{\partial t} = \Delta f - \varkappa^2 f. \tag{12}$$

По форме это уравнение напоминает то, которое описывает процесс теплопроводности. Запишем теперь это уравнение в безразмерной форме, введя время Θ, существенное для всех нестационарных процессов, которое мы назовем временем релаксации. Мы определим также величины

$$\rho / \varkappa^2 kT = \Theta, \tag{13}$$

$$\varkappa r = s, \quad t/\Theta = \tau. \tag{14}$$

Используя введенные таким образом безразмерные ввеличины, мы получаем следующее дифференциальное уравнение для f:

$$\frac{1}{s^2}\frac{\partial}{\partial s}s^2\frac{\partial f}{\partial s}-f=\frac{\partial f}{\partial \tau}. \tag{15}$$

В момент $t = 0$ функция f известна, она равна f_0:

$$f_0=-\frac{D}{8\pi E}\varkappa^2\Phi_0=-\frac{\varkappa^3}{8\pi}\frac{e^{-s}}{s}. \tag{16}$$

Выражение для f, удовлетворяющее всем условиям, имеет следующий вид:

$$f=-\frac{\varkappa^3}{8\pi}\frac{e^{-s}}{s}\frac{1}{\sqrt{\pi}}\int\limits_{\sqrt{\tau}-s/2\sqrt{\tau}}^{\infty}e^{-x^2}\,dx. \tag{17}$$

Теперь осталось только обсудить полученное выражение для f. Во-первых, ясно, что, поскольку

$$\int\limits_{-\infty}^{\infty}e^{-x^2}\,dx=\sqrt{\pi}, \tag{18}$$

при $t = 0$ $f = f_0$. Для любого другого момента времени интеграл

$$\frac{1}{\sqrt{\pi}}\int\limits_{\sqrt{\tau}-s/2\sqrt{\tau}}^{\infty}e^{-x^2}\,dx=J(\tau,\ s) \tag{19}$$

легко найти численно. Если мы знаем J, то функция распределения f известна для различных моментов времени t и разных значений s. В табл. 1 даны некоторые значения J в зависимости от s для нескольких различных моментов t ($\tau = t/\Theta$).

Если задаться вопросом, когда $J = 1/2$, ответ такой: $J = 1/2$, если

$$\sqrt{\tau}-s/2\sqrt{\tau}=0,$$

или

$$s=2\tau,$$

или

$$\varkappa r=2t/\Theta,$$

или

$$t=\frac{\varkappa r}{2}\Theta.$$

Табл. 1 демонстрирует эти простые правила. В последнем столбце таблицы мы привели также величину se^{-s} по следующей причине. Как обращается в нуль равновесное распределение, лучше всего представить себе, рассма-

Таблица 1

Значения $J(\tau, s)$

s	$\tau = 0.25$	$\tau = 1$	$\tau = 4$	se^{-s}
0.2	0.336	0.102	—	0.164
0.4	0.444	0.129	—	0.268
0.5	0.500	0.144	—	0.303
0.6	0.556	0.161	—	0.329
0.8	0.664	0.198	—	0.360
1.0	0.760	0.240	0.0066	0.368
1.2	0.839	0.286	—	0.361
1.4	0.898	0.336	—	0.345
1.6	0.940	0.389	—	0.323
1.8	0.967	0.444	—	0.298
2.0	0.983	0.500	0.017	0.271
2.4	0.996	0.611	—	0.218
2.8	0.999	0.714	—	0.170
3.0	0.999	0.760	0.039	0.149
4.0	0.999	0.921	0.078	0.073
6.0	0.999	0.998	0.240	0.0149
8.0	1	1	0.500	0.0027
10.0	1	1	0.760	0.00045
12	1	1	0.921	—

тривая количество электричества dQ в сферической оболочке радиуса r и толщины dr в различные моменты времени. Оно равно

$$dQ = 2Ef\,4\pi r^2 dr = -E\varkappa se^{-s}J dr = -yE\varkappa\, dr, \quad (20)$$

где

$$y = se^{-s}J(s, \tau). \quad (21)$$

Величина y служит мерой плотности ионного облака в сферической оболочке толщины dr на различных расстояниях r от центрального иона в разные моменты времени. На рис. 1 построены графики этой функции при $\tau = 0$, $\tau = 0.25$ и $\tau = 1$. Величина y в каждый момент времени имеет максимум, который сдвигается в сторону больших значений $\varkappa r$ с ростом времени, в то время как сам максимум одновременно уменьшается. Таким образом, как мы будем просто говорить далее, максимум плотности y лежит в момент $t = 0$ при $\varkappa r = 1$, в момент $t = 0.25\Theta$ при $\varkappa r \approx 1.5$ и, наконец, в момент $t = \Theta$ при $\varkappa r \approx 2.0$. В то же время величина самого максимума убывает в отношении 0.37 : 0.31 : 0.14. Далее, рис. 1 показывает, что плотность ионного облака при $t = \Theta$ уже относительно мала по сравнению с первоначальной плотностью при $t = 0$. В момент, равный учетверенному времени релаксации, плотность уже почти равна нулю. Если построить на рис. 1 кривую, соответствующую $\tau = 4$, она будет едва отличима от оси абсцисс. Величина ее максимума составляет

около 0.006, и он находится приблизительно при $\varkappa r = 3.5$. Согласно (13), в частном случае KCl время релаксации равно

$$\Theta = \frac{1}{\gamma} 0.533 \cdot 10^{-10}. \tag{22}$$

Это значит, что, например, для концентрации $\gamma = 0.001$ молей на литр Θ порядка 10^{-7} с. Эта величина тоже сильно зависит от температуры, так как вязкость, как известно, с повышением температуры сильно убывает. Кроме того, она зависит от характеристической величины $\varkappa$ и через нее — от концентрации раствора γ. Время релаксации, которое имеет совершенно иной смысл в теории аномальной дисперсии дипольных жидкостей, в обычных случаях в 1000 раз меньше, чем время, о котором идет речь здесь. Соответственно мы предсказываем частотную зависимость проводимости и диэлектрической постоянной в сравнительно доступной области длин волн. Заключения, которые мы выводим из теории в случае малых напряженностей поля, рассмотренном здесь, еще не были проверены на опыте. Можно думать, однако, что наблюдения Вина [3] отклонений от закона Ома при больших напряженностях поля делают наш эффект вероятным, в особенности поскольку Йоос и Блюментритт [4] интерпретировали эффект Вина, по крайней мере в основных чертах, на основе современной теории электролитов. Эти авторы рассматривают стационарный случай, учитывая высшие степени напряженности поля. В нашей статье исследуется частотная зависимость для малых напряженностей поля. Наложение этих двух эффектов — общая задача, не решенная до сих пор.

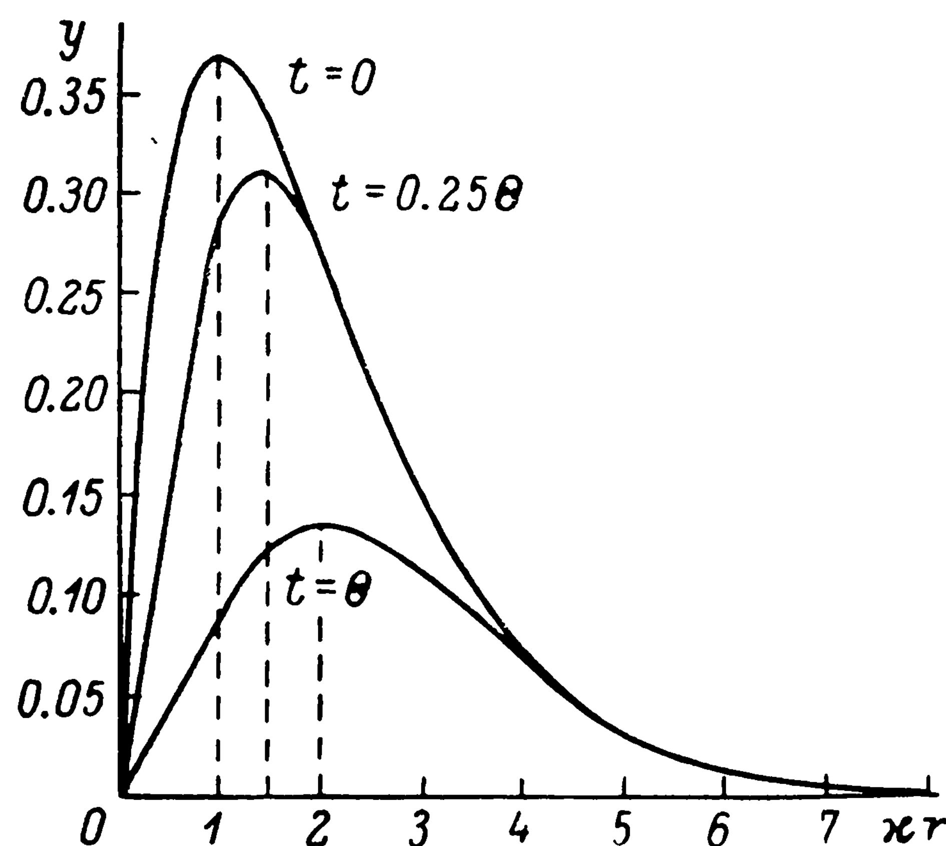


Рис. 1.

y — плотность ионного облака в различные моменты времени *t*; Θ — время релаксации.

II. ЧАСТОТНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ДИНАМИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ, ОБУСЛОВЛЕННЫХ ИОННЫМИ ОБЛАКАМИ

Ниже вычисляются токи проводимости и смещения в предположении, что ионы раствора совершают гармонические колебания с круговой частотой ω. Коль скоро существует конечное время релаксации ионного облака, легко видеть, как будет зависеть от частоты динамическое поведение этого облака. Ясно, что с ростом частоты абсолютная величина силы постепенно стремится к нулю. Однако благодаря существованию времени

релаксации возникает разность фаз между этой силой и движением ионов. Последнее означает, что плотность тока содержит также и компоненту, пропорциональную скорости изменения электрического поля и, таким образом, сдвинутую по фазе на 90° относительно самой напряженности поля. Это значит, что, кроме тока проводимости, имеется и ток смещения. Этот ток смещения непосредственно связан с диэлектрической постоянной, в то время как ток проводимости определяет проводимость. Мы будем действовать следующим образом. Прежде всего вернемся к уравнению (4). На основе этого дифференциального уравнения в частных производных можно рассматривать нестационарные случаи. Дифференцирование в этом уравнении относится к покоящейся системе координат X, Y, Z. Но поскольку ионы совершают гармонические колебания и мы по существу хотим знать силу, действующую на ионы и обусловленную существованием ионной атмосферы, которая вместе с внешним электрическим полем, параллельным оси X, и стоксовой силой трения определяет токи смещения и проводимости, удобно вычислять частные производные относительно системы координат, движущейся вместе с ионом, которую мы будем называть x, y, z. Интегрирование этого дифференциального уравнения в частных производных дает потенциал, а вместе с ним — силу, действующую на ион. Таким образом, главный вопрос состоит в следующем: каким образом динамическое воздействие на колеблющийся ион с зарядом e_p отличается от такового на равномерно движущийся ион. Уравнение в частных производных, описывающее нестационарный случай, дает для числа ионов сорта p в кубическом сантиметре

$$\frac{\partial n_p}{\partial t} = \mathrm{Div}\left(\frac{kT}{\rho_p}\,\mathrm{Grad}\, n_p - \frac{n_p\mathfrak{K}}{\rho_p}\right). \tag{23}$$

Оно записано в неподвижной системе координат X, Y, Z. На это указывают символы Div и Grad в уравнении (23). Заведомо ясно, что в нестационарном случае искомый потенциал Φ нестационарен даже в системе координат, движущейся вместе с ионом в направлении, параллельном оси X. Пусть координаты иона суть ξ, 0, 0. Тогда

$$\xi = ae^{i\omega t}, \qquad \dot{\xi} = ai\omega e^{i\omega t}. \tag{24}$$

Введем теперь систему координат x, y, z. Начало этой системы движется вместе с ионом, так что

$$x = X - \xi, \quad y = Y, \quad z = Z, \; t = t'. \tag{25}$$

Следовательно,

$$\frac{\partial}{\partial t} = -\dot{\xi}\frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial t'}, \quad \frac{\partial}{\partial X} = \frac{\partial}{\partial x}, \quad \frac{\partial}{\partial Y} = \frac{\partial}{\partial y}, \quad \frac{\partial}{\partial Z} = \frac{\partial}{\partial z}, \quad \mathrm{div} = \mathrm{Div}, \quad \mathrm{grad} = \mathrm{Grad}. \tag{26}$$

В этой координатной системе наше дифференциальное уравнение запишется в виде (если опустить штрих при t)

$$\frac{\partial n_p}{\partial t} - \dot{\xi}\frac{\partial n_p}{\partial x} = \operatorname{div}\left(\frac{kT}{\rho_p}\operatorname{grad} n_p - \frac{n_p \mathfrak{K}}{\rho_p}\right). \tag{27}$$

Для силы $\mathfrak{K}$ мы можем написать

$$\mathfrak{K} = e_p\mathfrak{E} - e_p \operatorname{grad}\Phi. \tag{28}$$

Следовательно, система уравнений (27) приводится к виду

$$\frac{\partial n_p}{\partial t} - \dot{\xi}(t)\frac{\partial n_p}{\partial x} = \operatorname{div}\left(\frac{kT}{\rho_p}\operatorname{grad} n_p - \frac{n_p e_p}{\rho_p}\mathfrak{E} + \frac{n_p e_p}{\rho_p}\operatorname{grad}\Phi\right),$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \tag{29}$$

$$\operatorname{div}\operatorname{grad}\Phi = -\frac{4\pi}{D}\sum n_p e_p.$$

Для достаточно разбавленных растворов мы опять можем подставить постоянное значение $\bar{n}_p$ вместо n_p в последних двух членах в скобках в правой части. Отклонение числа ионов сорта в 1 см^3 от этого постоянного значения мы будем обозначать ν_p. Таким образом, мы полагаем

$$n_p = \bar{n}_p + \nu_p.$$

Подставляя это соотношение в (29), мы получаем следующую систему ($\operatorname{div}\mathfrak{E} = 0$):

$$\frac{\partial \nu_p}{\partial t} - \dot{\xi}\frac{\partial \nu_p}{\partial x} = \operatorname{div}\left(\frac{kT}{\rho_p}\operatorname{grad}\nu_p + \frac{\bar{n}_p e_p}{\rho_p}\operatorname{grad}\Phi\right),$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \tag{30}$$

$$\operatorname{div}\operatorname{grad}\Phi = -\frac{4\pi}{D}\sum e_p\nu_p.$$

В частном случае $\dot{\xi} = 0$ это дает распределение Максвелла—Больцмана

$$\nu_p = \bar{\nu}_p = -\frac{\bar{n}_p e_p}{kT}\Phi_0,$$

$$\Delta\Phi_0 = \varkappa^2\Phi_0, \tag{31}$$

$$\Phi_0 = \frac{e_p}{D}\frac{e^{-\varkappa r}}{r}.$$

В общем случае мы вводим отклонение числа ионов 1 см^3 от числа в стационарном состоянии, которое обозначаем μ_p; отклонение потенциала Φ от стационарного значения обозначается φ. Таким образом,

$$\nu_p = \bar{\nu}_p + \mu_p, \qquad \Phi = \Phi_0 + \varphi. \tag{32}$$

Приступим теперь к решению системы (30) с учетом (32), где $\Phi_0 = e_p e^{-\varkappa r}/Dr$. Далее, мы полагаем

$$\mu_p = f_p e^{i\omega t}, \qquad \varphi = v e^{i\omega t}. \tag{33}$$

Тогда для f_p и v получаются следующие дифференциальные уравнения:

$$i\omega f_p - i\omega a \frac{\partial \nu_p}{\partial x} = \operatorname{div}\left(\frac{kT}{\rho_p} \operatorname{grad} f_p + \frac{\bar{n}_p e_p}{\rho_p} \operatorname{grad} v\right), \qquad (34)$$

$$\Delta v = -\frac{4\pi}{D} \sum e_p f_p.$$

Мы сразу можем дать три решения этих дифференциальных уравнений. Они имеют вид

$$v = a \frac{\partial \Phi_0}{\partial x}, \quad f_p = -\frac{\bar{n}_p e_p}{kT} a \frac{\partial \Phi_0}{\partial x}, \qquad (35)$$

$$v = A \frac{\partial}{\partial x} \frac{e^{-Kr}}{r}, \quad f_p = -\frac{n_p e_p}{kT} \frac{K^2}{K^2 - i\omega/\rho_p kT} v, \qquad (36)$$

$$v = B \frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{r}, \quad f_p = 0. \qquad (37)$$

Величина K получается из соотношения

$$\frac{DkT}{4\pi} = \sum \frac{\bar{n}_p e_p^2}{K^2 - i\omega\rho_p/kT}. \qquad (38)$$

В правильности этих решений легко убедиться, подставляя их в (34). Общее решение задачи получится, если представить Φ в виде суммы трех решений — (35), (36) и (37):

$$\Phi = \frac{e_p}{D}\left[\frac{e^{-\varkappa r}}{r} + a e^{i\omega t} \frac{\partial}{\partial x} \frac{e^{-\varkappa r}}{r} + A e^{i\omega t} \frac{\partial}{\partial x} \frac{e^{-Kr}}{r} + B e^{i\omega t} \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{1}{r}\right)\right]. \qquad (39)$$

Чтобы определить постоянные A и B, мы разложим в ряд выражения

$$\frac{\partial}{\partial x} \frac{e^{-\varkappa r}}{r} \quad \text{и} \quad \frac{\partial}{\partial x} \frac{e^{-Kr}}{r}.$$

Имеем

$$\frac{\partial}{\partial x} \frac{e^{-\varkappa r}}{r} \left(-\frac{1}{r^2} + \frac{\varkappa^2}{2} - \frac{\varkappa^3 r}{3} + \frac{\varkappa^4 r^2}{1\cdot 2\cdot 4} - \frac{\varkappa^5 r^3}{1\cdot 2\cdot 3\cdot 5} + \ldots\right) \cos\vartheta,$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \frac{e^{-Kr}}{r} = \left(-\frac{1}{r^2} + \frac{K^2}{2} - \frac{K^3 r}{3} + \ldots\right) \cos\vartheta.$$

Добавочный потенциал не может быть бесконечным в окрестности иона, поэтому члены в (39), пропорциональные $1/r^2$, должны отсутствовать.

Далее, плотность заряда, обусловленная добавочным потенциалом, не должна обращаться в бесконечность там, где расположен ион. Короче, должны выполняться следующие условия:

$$a + A + B = 0,$$

$$\varkappa^2 a + K^2 A = 0,$$

или

$$A = -\frac{\varkappa^2}{K^2}a, \qquad B = \left(\frac{\varkappa^2}{K^2} - 1\right)a. \tag{40}$$

Так получается явное выражение для потенциала Φ.

Для особого случая KCl можно получить выражение для Φ также и следующим образом. Если действовать так же, как Дебай и Хюккель в своей работе, но с тем обобщением, что скорость ионов теперь записывается в виде $\bar{v}e^{i\omega t}$, то мы приходим к следующему уравнению в частных производных для v:

$$\Delta(\Delta v - K^2 v) = -\varkappa^2\bar{\omega}\frac{\partial\Phi_0}{\partial x}.$$

Метод вариации постоянных дает следующее частное решение этого дифференциального уравнения:

$$-\frac{\partial\Phi_0}{\partial x}\frac{\bar{\omega}}{\varkappa^2 - K^2}e^{i\omega t} = \frac{e}{D}\bar{\omega}\frac{1}{\varkappa^2 - K^2}e^{-\varkappa r}\left(\frac{\varkappa}{r} + \frac{1}{r^2}\right)\cos\vartheta e^{i\omega t}.$$

Частные решение однородного уравнения

$$\Delta(\Delta v - K^2 v) = 0$$

суть

$$\frac{d}{dr}\frac{e^{-Kr}}{r}\cos\vartheta, \qquad \frac{d}{dr}\frac{e^{Kr}}{r}\cos\vartheta, \qquad r^2\cos\vartheta, \qquad \frac{\cos\vartheta}{r^2},$$

так что общее решение есть

$$\Phi = \Phi_0 + \left[\frac{e}{D}\frac{\bar{\omega}}{\varkappa^2 - K^2}e^{-\varkappa r}\left(\frac{\varkappa}{r} + \frac{1}{r^2}\right) + A'\frac{d}{dr}\frac{e^{-Kr}}{r} + \right.$$

$$\left. + A''\frac{d}{dr}\frac{e^{Kr}}{r} + \frac{B'}{r^2} + B''r^2\right]e^{i\omega t}\cos\vartheta.$$

Поскольку потенциал не может обращаться в бесконечность при $r = \infty$, $A'' = B'' = 0$. Требование конечности добавочного потенциала и добавочной плотности в окрестности иона дает следующие значения постоянных A' и B':

$$A' = \frac{e}{D}\frac{\bar{\omega}}{\varkappa^2 - K^2}\frac{\varkappa^2}{K^2},$$

$$B' = \frac{e\bar{\omega}}{D(K^2 - \varkappa^2)} + \frac{e\bar{\omega}\varkappa^2}{D(\varkappa^2 - K^2)K^2}.$$

Сравнение этих постоянных с теми, что даются приведенной выше формулой (40), дает

$$A' = \frac{e}{D} \frac{\bar{\omega}}{\varkappa^2 - K^2} \frac{\varkappa^2}{K^2} = - \frac{\varkappa^2}{K^2} \frac{ae}{D},$$

т. е.

$$a = - \frac{\bar{\omega}}{\varkappa^2 - K^2}.$$

То, что это условие выполняется, можно просто показать следующим образом. Поскольку $\dot{\xi} = ai\omega e^{i\omega t}$ и $\bar{\omega} = \rho\bar{v}/kT$, должно иметь место соотношение

$$a = - \frac{\rho}{kT} \frac{ai\omega}{\varkappa^2 - K^2},$$

или

$$1 = - \frac{\rho}{kT} \frac{i\omega}{\varkappa^2 - K^2}.$$

Отсюда следует, что

$$K^2 = \varkappa^2 + \frac{i\omega\rho}{kT}.$$

Это соотношение совпадает с (43), что доказывает правильность нашего утверждения.

Разлагая выражение для Φ в ряд по r, мы имеем

$$\Phi = \frac{e_p}{D} \left[\frac{e^{-\varkappa r}}{r} + \frac{\varkappa^2}{3} (K - \varkappa) a e^{i\omega t} r \cos\vartheta + \ldots \right]. \tag{41}$$

Таким образом, добавочная напряженность поля, действующего на ион, равна

$$- \frac{\partial \Phi}{\partial x} = - \frac{e_p}{D} \frac{\varkappa^2}{3} (K - \varkappa) a e^{i\omega t}. \tag{42}$$

Если подставить в (42) скорость $\dot{\xi}$ иона в виде $\dot{\xi} = i\omega a e^{i\omega t}$, то силу, действующую на колеблющийся ион, можно также записать в виде

$$- e_p \frac{\partial \Phi}{\partial x} = - \frac{e_p^2}{3D} \frac{\varkappa^2 \dot{\xi}}{i\omega} (K - \varkappa). \tag{42'}$$

Из (38) можно для любого электролита вычислить величину K, а с ее помощью — силу, действующую на колеблющийся ион. Расчеты получаются особенно простыми, если снова рассмотреть особый случай растворов KCl. Для этого случая

$$e_1 = -e_2 = e, \quad \rho_1 = \rho_2 = \rho, \quad \bar{n}_1 = \bar{n}_2 = n, \quad \dot{\xi} = \bar{v} e^{i\omega t},$$

и K^2 оказывается равным

$$K^2 = \varkappa^2 \left(1 + i \frac{\omega\rho}{kT} \frac{1}{\varkappa^2}\right) = \varkappa^2 (1 + i\omega\Theta). \tag{43}$$

Для этого случая мы пишем

$$\varkappa + K = \varkappa + \varkappa\sqrt{1 + i\omega\Theta} = \varkappa(a + ib). \tag{44}$$

Согласно (13), мы теперь можем представить силу, действующую на ион, в следующем комплексном виде:

$$-\frac{\varkappa}{3}\frac{e^2}{D}\frac{\rho\bar{v}e^{i\omega t}}{kT(a+ib)} = -\frac{\varkappa}{3}\frac{e^2}{D}\frac{\rho\bar{v}(a-ib)e^{i\omega t}}{kT(a^2+b^2)}. \tag{45}$$

Мы полагаем эту силу равной

$$-K^*e^{i(\omega t+\Delta)} = K^*e^{i(\omega t+\pi+\Delta)}. \tag{46}$$

Следовательно,

$$K^* = \frac{\varkappa e^2}{3DkT}\frac{\rho\bar{v}}{\sqrt{a^2+b^2}}, \tag{47}$$

$$\operatorname{tg}\Delta = -b/a. \tag{48}$$

Если положить

$$a + ib = 1 + \alpha\cos\beta + i\alpha\sin\beta,$$

так что

$$\beta = \frac{1}{2}\operatorname{arctg}\omega\Theta, \qquad \alpha = \sqrt{\frac{\omega\Theta}{\sin 2\beta}},$$

то для каждого значения $\omega\Theta$ легко вычислить K^* и Δ.

Как можно усмотреть из выражения (47), сила, действующая на колеблющийся ион, отличается по абсолютному значению от той силы, которая на него действует в стационарном случае. Сразу видно, что абсолютное значение этой силы сводится при $\omega = 0$ к дебай-хюккелевскому значению (3). Для частот ω, весьма малых по сравнению с величиной $1/\Theta$, абсолютное значение этой силы отличается от стационарного значения только членами второго порядка по ω. Следовательно, в таком случае абсолютное значение этой силы лишь немного меньше, чем абсолютное значение силы, действующей на ионы, движущиеся с постоянной скоростью. По мере того как частота приближается к значению $1/\Theta$, абсолютное значение этой силы больше и больше отличается от стационарного значения и для больших значений ω по сравнению с $1/\Theta$ она стремится к нулю как $1/\omega$. На рис. 2 построен график отношения абсолютного значения силы, действующей на колеблющийся ион, к силе, действующей на равномерно движущийся ион, как функция $\omega\Theta$. На рис. 2 это отношение обозначается δ.

Теперь, когда мы знаем абсолютное значение силы как функции величины $\omega\Theta$ и тем самым частоты ω, обратимся к рассмотрению разности фаз $\pi + \Delta$ между силой, действующей на колеблющийся ион, и его скоростью. Разность фаз $\pi + \Delta$ между силой и скоростью сразу дается формулой (48), и фаза Δ, разумеется, отрицательна. Для очень малых значений ω фаза Δ, взятая с обратным знаком, возрастает с ω линейно. При $\omega = 1/\Theta$ она составляет около $-12°$. Наконец, для случая, когда

частота ω становится очень большой по сравнению с 1/Θ, она стремится все ближе и ближе к —45°. На рис. 3 построена разность фаз как функция ωΘ. Δ + π есть разность фаз между силой, действующей на колеблю-

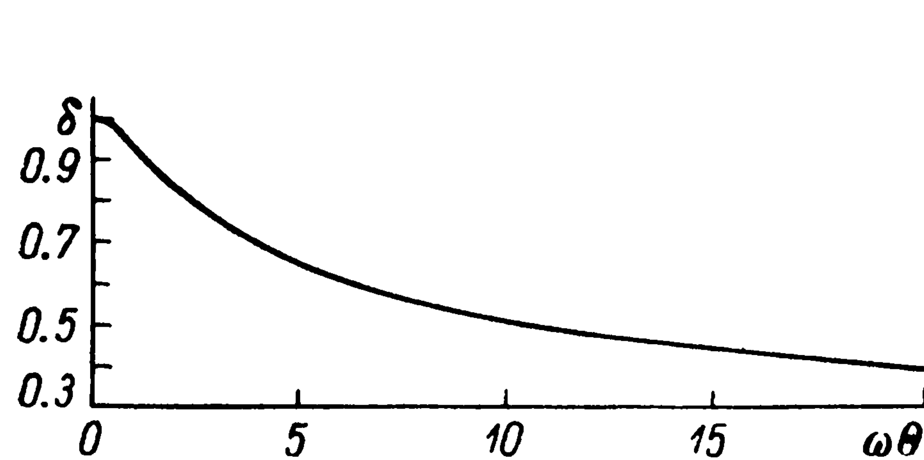


Рис. 2.

$$\delta = \frac{\text{сила, действующая на колеблющиеся ионы}}{\text{сила, действующая на стационарно движущиеся ионы}};$$

Θ — время релаксации; ω — круговая частота.

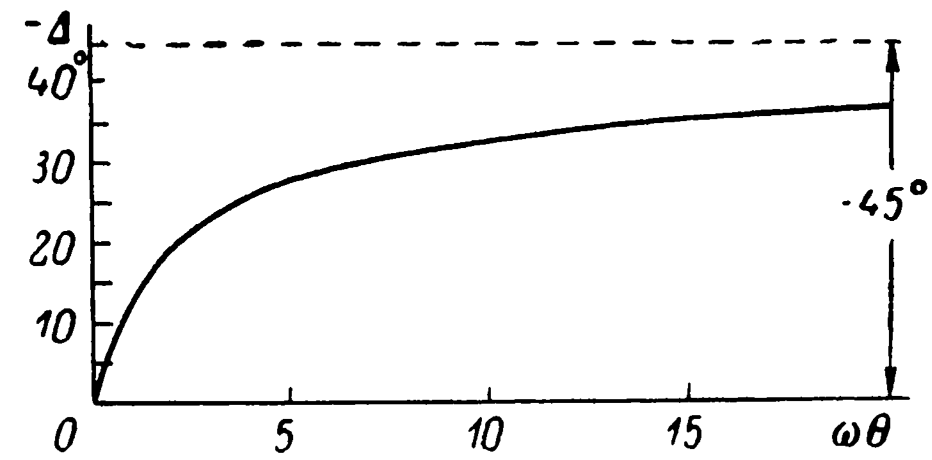


Рис. 3.

Δ — разность фаз между силой и скоростью; Θ — время релаксации; ω — круговая частота.

щийся ион, и его скоростью. Мы сейчас покажем, что поскольку сила, действующая на колеблющийся ион, комплексна, как проводимость, так и электрическая постоянная сильного электролита зависят от частоты.

Подводя итоги (см. также табл. 2), мы можем заметить, что для очень малых ω сила, действующая на колеблющийся ион, и стоксова сила тре-

Таблица 2

ωΘ	δ	Δ	$x_1 = \dfrac{\lambda_\infty - \lambda_\omega}{\lambda_\infty - \lambda_0}$	$x_2(\omega\Theta)$	$\dfrac{D'_\omega - D}{D'_0 - D} = 8x_2$
0	1.00	0°	1.00	0.125	1.000
0.1	0.999	—1° 26′	0.999	0.125	0.999
0.2	0.998	—2° 50′	0.996	0.124	0.996
0.5	0.980	—6° 50′	0.972	0.116	0.928
1.0	0.930	—12° 15′	0.910	0.098	0.784
2.0	0.832	—19° 05′	0.786	0.068	0.544
3.0	0.755	—23° 02′	0.694	0.0493	0.3944
4.0	0.690	—25° 44′	0.624	0.0375	0.3000
5.0	0.645	—27° 31′	0.572	0.0298	0.2384
6.0	0.608	—28° 54′	0.532	0.0245	0.1960
7.0	0.573	—30° 07′	0.498	0.0206	0.1648
8.0	0.547	—30° 55′	0.470	0.0176	0.1408
9.0	0.524	—31° 40′	0.446	0.0153	0.1224
10.0	0.507	—32° 19′	0.426	0.0135	0.1080
12.0	0.469	—33° 30′	0.392	0.0108	0.0864
15.0	0.431	—34° 41′	0.354	0.00813	0.0650
18.0	0.398	—35° 25′	0.324	0.00644	0.0515
20.0	0.380	—35° 57′	0.308	0.00506	0.0405
∞	0	—45°	0	0	0

ния находятся в фазе, в то время как для больших частот ω эти две силы более уже не в фазе. Далее, сила, действующая на ион, с ростом частоты все более и более убывает по абсолютной величине и при очень больших частотах стремится к нулю. Последнее обстоятельство интерпретируется следующим образом. В результате уменьшения действия на ион тормозящей силы, которой ионная атмосфера обязана своим существованием, в конце концов на ион действует только стоксова сила. Вследствие этого молекулярная проводимость сильных электролитов стремится с ростом частоты к своему значению для бесконечного разбавления, если отвлечься от катафоретического действия, что мы ради простоты и будем делать в этой статье. Теперь мы подошли к выводу выражений для проводимости и диэлектрической постоянной раствора как функций ω.

III. ЧАСТОТНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПРОВОДИМОСТИ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОСТОЯННОЙ

Рассмотрим опять частный случай одновалентного электролита, в котором ионы обладают равными подвижностями. Пусть на электролит действует внешнее электрическое поле [2] $Ee^{i\omega t}$ частоты ω. Если бы ионные силы, о которых только что шла речь, отсутствовали, электрическая сила и стоксова сила трения $\rho\bar{v}$ находились бы в равновесии. Для дальнейшего важно отметить, что начальными процессами, за время которых ионы приобретают конечную скорость, можно пренебречь. Несложно сообразить, что ион массы m достигает конечной скорости за время порядка $m/\rho \backsim 10^{-13}$ см. Этим временем вполне можно пренебречь по сравнению с теми временами, которые вследствие конечности времени релаксации имеют значение для нашей задачи. Поэтому мы спокойно можем считать, что ионы мгновенно следуют за электрическим полем.

В нашем случае должны находиться в равновесии внешнее электрическое поле, стоксова сила трения и тормозящая ионная сила. Уравнение, выражающее это условие, есть

$$eEe^{i\omega t} - \rho i\omega a e^{i\omega t} - \frac{e^2\varkappa^2}{3D}\varkappa a e^{i\omega t}\left(\sqrt{1+i\omega\Theta}-1\right) = 0. \tag{49}$$

Вычисленная отсюда скорость $\dot{\xi}$ оказывается равной

$$\dot{\xi} = i\omega a e^{i\omega t} = \frac{1}{\rho}eEe^{i\omega t}\frac{1}{1+\frac{e^2\varkappa^2}{3D}\frac{\varkappa\Theta}{\rho}\frac{\sqrt{1+i\omega\Theta}-1}{i\omega\Theta}}. \tag{50}$$

Поскольку величина

$$\frac{e^2\varkappa^2}{3D}\frac{\varkappa}{\rho/\Theta}\frac{\sqrt{1+i\omega\Theta}-1}{i\omega\Theta}$$

---

[2] В разделе III E обозначает абсолютное значение напряженности электрического поля, а в разделе I — центральный заряд ионов.

мала по сравнению с единицей, мы можем переписать это равенство в виде

$$\dot{\xi} = \frac{1}{\rho} eEe^{i\omega t}\left(1 - \frac{e^2\varkappa}{3DkT}\,\frac{\sqrt{1+i\omega\Theta}-1}{i\omega\Theta}\right). \tag{51}$$

Плотность электрического тока, выраженная через скорость, есть $\mathfrak{i} = 2ne\dot{\xi}$. Если сюда подставить выражение (51) для $\dot{\xi}$, то для плотности тока мы получим

$$\mathfrak{i} = \frac{2ne^2}{\rho} Ee^{i\omega t}\left(1 - \frac{e^2\varkappa}{3DkT}\,\frac{\sqrt{1+i\omega\Theta}-1}{i\omega\Theta}\right). \tag{52}$$

Следовательно, сумма плотностей токов проводимости и смещения должна быть

$$J = \frac{i\omega D}{4\pi} Ee^{i\omega t} + \frac{2ne^2}{\rho} Ee^{i\omega t}\left(1 - \frac{e^2\varkappa}{3DkT}\,\frac{\sqrt{1+i\omega\Theta}-1}{i\omega\Theta}\right). \tag{53}$$

Но, по феноменологической теории Максвелла, полная плотность тока равна сумме токов смещения и проводимости. Отсюда

$$J = \lambda\mathfrak{E} + \frac{D'}{4\pi}\dot{\mathfrak{E}} = \lambda Ee^{i\omega t} + \frac{i\omega D'}{4\pi} Ee^{i\omega t}. \tag{54}$$

Вещественная часть выражения в правой части (54) дает электропроводность, мнимая связана с диэлектрической постоянной раствора. Точнее, проводимость λ и приращение диэлектрической постоянной раствора D' по сравнению с таковой растворителя D равны

$$\lambda = \frac{2ne^2}{\rho}\,\mathrm{Re}\left(1 - \frac{e^2\varkappa}{3DkT}\,\frac{\sqrt{1+i\omega\Theta}-1}{i\omega\Theta}\right), \tag{55}$$

$$D' - D = \frac{4\pi}{\omega}\,\frac{2ne^2}{\rho}\,\mathrm{Im}\left(1 - \frac{e^2\chi}{3DkT}\,\frac{\sqrt{1+i\omega\Theta}-1}{i\omega\Theta}\right). \tag{56}$$

При вычислении вещественной и мнимой частей мы можем либо использовать тригонометрическое соотношение на с. 276, либо написать

$$\frac{\sqrt{1+i\omega\Theta}-1}{i\omega\Theta} = \sqrt{\frac{(1+\omega^2\Theta^2)^{1/2}-1}{2\omega^2\Theta^2}} - i\left[\sqrt{\frac{(1+\omega^2\Theta^2)^{1/2}+1}{2\omega^2\Theta^2}} - \frac{1}{\omega\Theta}\right]. \tag{57}$$

Таким образом, мы получаем выражения для проводимости и приращения диэлектрической постоянной:

$$\lambda = \frac{2ne^2}{\rho}\left[1 - \frac{e^2\varkappa}{3DkT}\sqrt{\frac{(1+\omega^2\Theta^2)^{1/2}-1}{2\omega^2\Theta^2}}\right], \tag{58}$$

$$D' - D = 4\pi\,\frac{2ne^2}{2}\,\frac{e^2\varkappa}{3DkT}\,\Theta\,\frac{1}{\omega^2\Theta^2}\left[\sqrt{\frac{(1+\omega^2\Theta^2)^{1/2}+1}{2}} - 1\right]. \tag{59}$$

Для каждого значения $\omega\Theta$ они определяют величины λ и $D' - D$. Если ввести проводимость при бесконечном разбавлении

$$\lambda_\infty = 2ne^2/\rho \tag{60}$$

и положить

$$\frac{e^2\varkappa}{6DkT}\sqrt{\frac{(1+\omega^2\Theta^2)^{1/2}-1}{2\omega^2\Theta^2}} = \frac{e^2\varkappa}{6DkT}x_1(\omega\Theta), \tag{61}$$

то формулу (58) для проводимости можно также переписать в виде

$$\frac{\lambda_\infty - \lambda_\omega}{\lambda_\infty} = \frac{e^2\varkappa}{6DkT}x_1(\omega\Theta). \tag{62}$$

Когда $\omega\Theta$ стремится к нулю, x_1 стремится к единице. Если обозначить проводимость в стационарном случае через λ_0, мы имеем

$$\frac{\lambda_\infty - \lambda_0}{\lambda_\infty} = \frac{e^2\varkappa}{6DkT}. \tag{63}$$

Разделив соотношение (62) на (63), мы получаем

$$\frac{\lambda_\infty - \lambda_\omega}{\lambda_\infty - \lambda_0} = x_1(\omega\Theta). \tag{64}$$

Проанализируем аналогичным образом приращение диэлектрической постоянной. Формулу (59) можно переписать так:

$$D'_\omega - D = 4\pi\frac{2ne^2}{\rho}\frac{e^2\varkappa}{3DkT}\Theta x_2(\omega\Theta), \tag{63'}$$

где мы ввели сокращенное обозначение

$$x_2(\omega\Theta) = \frac{1}{\omega^2\Theta^2}\left[\sqrt{\frac{(1+\omega^2\Theta^2)^{1/2}+1}{2}} - 1\right]. \tag{65}$$

При стремлении $\omega\Theta$ к нулю x_2 стремится к 1/8 (ср. табл. 2). Следовательно, если обозначить приращение диэлектрической постоянной при нулевой частоте через $D'_0 - D$, мы имеем

$$D'_0 - D = 4\pi\frac{2ne^2}{\rho}\frac{e^2\varkappa}{3DkT}\Theta\frac{1}{8}. \tag{66}$$

Подводя итог, мы можем сказать, что с учетом сокращенных обозначений (64) и (65) формулы для уменьшения проводимости и приращения диэлектрической постоянной можно записать в виде

$$\lambda_\infty - \lambda_\omega = \lambda_\infty\frac{e^2\varkappa}{6DkT}x_1(\omega\Theta),$$

$$D'_\omega - D = 4\pi\frac{2ne^2}{\rho}\frac{e^2\varkappa}{3DkT}\theta x_2(\omega\Theta).$$

При расчете уменьшения проводимости или приращения диэлектрической постоянной лучше всего взять в качестве исходных соотношения (62) и (63′). С другой стороны, для графического представления лучше отложить величины

$$\frac{\lambda_\infty - \lambda_\omega}{\lambda_\infty - \lambda_0} \quad \text{и} \quad \frac{D'_\omega - D}{D'_0 - D}$$

как функции $\omega\Theta$. На рис. 4 и 5 мы построили графики этих величин, связанных соответственно с величинами $x_1(\omega\Theta)$ и $8x_2(\omega\Theta)$ в зависимости

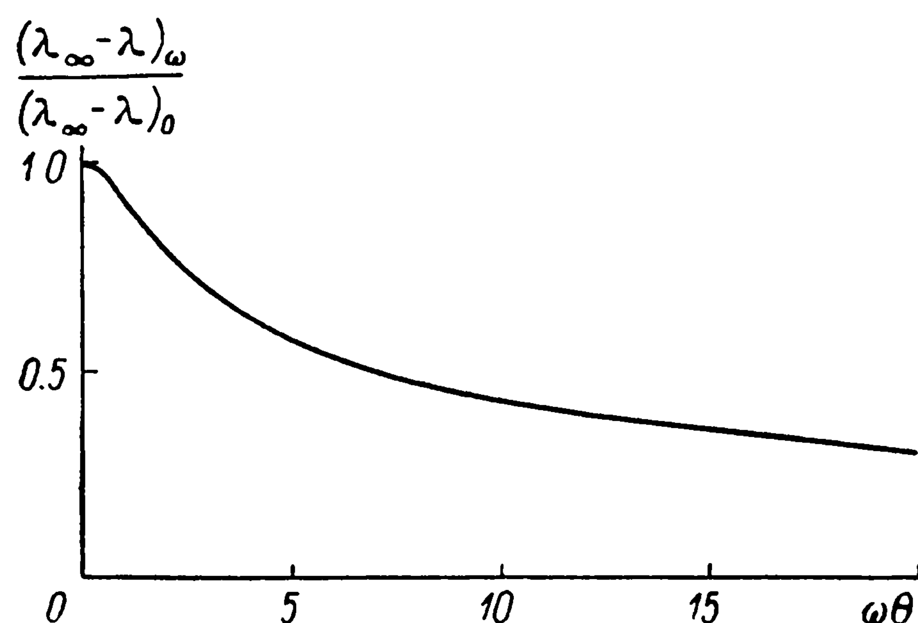


Рис. 4.

$\frac{(\lambda_\infty - \lambda)_\omega}{(\lambda_\infty - \lambda)_0} = \frac{\text{проводимость на частоте } \omega}{\text{проводимость на частоте } 0}$; λ_∞ — проводимость при бесконечном разбавлении; Θ — время релаксации.

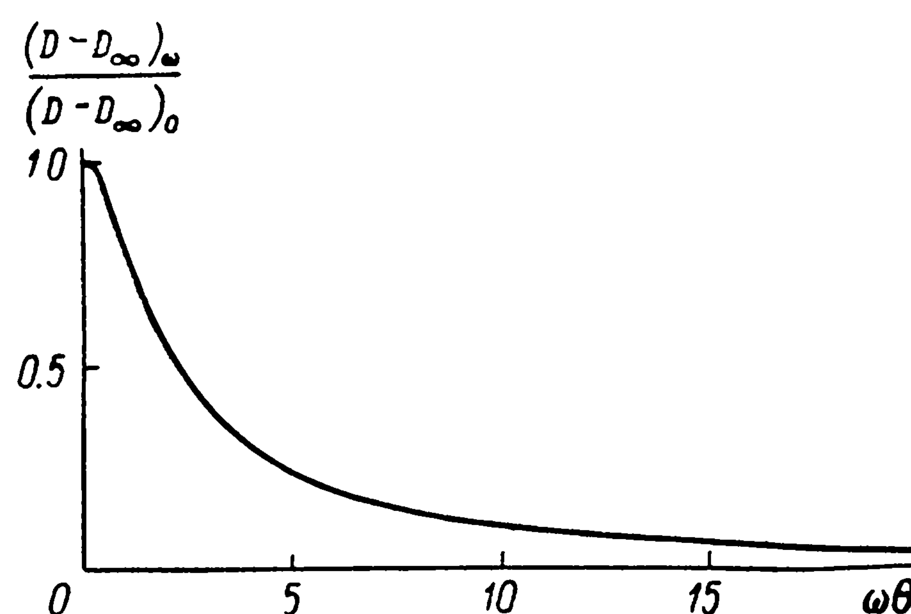


Рис. 5.

$\frac{(D - D_\infty)_\omega}{(D - D_\infty)_0} = \frac{\text{приращение диэлектрической постоянной при частоте } \omega}{\text{приращение диэлектрической постоянной при частоте } 0}$.

от Θ. На рис. 4 изображено отношение уменьшения проводимости при частоте ω к уменьшению при частоте 0 как функция $\omega\Theta$. То, что электропроводность сильных электролитов зависит от частоты, ясно видно на рис. 4. Для бо́льших частот по сравнению с $1/\Theta$ проводимость λ стремится к своему значению при бесконечном разбавлении.[3] Для ω, очень малых по сравнению с $1/\Theta$, $(\lambda_\infty - \lambda_\omega)/(\lambda_\infty - \lambda_0)$ отличается от единицы опять во втором порядке по $\omega\Theta$. Соответственно для очень малых $\omega\Theta$ кривая $x_1(\omega\Theta)$ имеет параболическую форму и горизонтальную касательную при $\omega = 0$. На рис. 5 построен график отношения приращения диэлектрической постоянной раствора на частоте ω к приращению диэлектрической постоянной на нулевой частоте как функции $\omega\Theta$.

Для очень маленьких значений ω кривая опять имеет форму параболы с горизонтальной касательной при $\omega = 0$. В то же время для больших ω диэлектрическая постоянная раствора стремится к диэлектрической постоянной растворителя. Вследствие этого наблюдение возрастания диэлектрической постоянной по сравнению с нормальным значением для раство-

[3] Как уже неоднократно подчеркивалось, этот результат нуждается в исправлении из-за катафоретического действия.

рителя не доказывает, что такое поведение обусловлено дипольным взаимодействием недиссоциированных молекул. Наш результат означает, что этот самый эффект может иметь место даже в полностью диссоциированном растворе вследствие реакции ионных облаков.

В табл. 2 даны абсолютные значения силы, действующей на колеблющийся ион, фазы и величин

$$\frac{\lambda_\infty - \lambda_\omega}{\lambda_\infty - \lambda} \quad \text{и} \quad \frac{D'_\omega - D}{D'_0 - D}$$

как функций $\omega\Theta$. При расчете использовались для проверки как тригонометрическая формула на с. 276, так и аналитическое выражение (57). Числа имеют точность не ниже 1 %.

В заключение приведем некоторые численные детали для примера KCl. Поскольку молекулярная проводимость KCl равна $65 + 65 = 130$, мы имеем соотношение

$$\frac{\gamma}{1000} \cdot 135E \cdot 3 \cdot 10^9 = \frac{2ne^2}{\rho \cdot 300} = \frac{2\gamma Ne^2}{1000\rho} \frac{E}{300}.$$

Здесь напряженность электрического поля берется в вольтах на сантиметр. Поскольку N — число Лошмидта на 1 моль — равно $6.06 \cdot 10^{23}$, подвижность ионов KCl есть

$$\rho = 0.236 \cdot 10^{-8} \text{ дин} \cdot \text{с} \cdot \text{см}^{-1}.$$

Отсюда для величин

$$\lambda_\infty, \quad \frac{\lambda_\infty - \lambda_0}{\lambda_\infty}, \quad D'_0 - D$$

получается

$$\lambda_\infty = 1.171 \cdot 10^{11} \gamma,$$

$$\frac{\lambda_\infty - \lambda_0}{\lambda_\infty} = 0.386 \sqrt{\gamma}, \qquad D'_0 - D = 2.42 \cdot \pi \sqrt{\gamma}.$$

Эти результаты относятся к случаю $\omega = 0$. Выражения для частоты ω легко найти с помощью формул (62) и (63′). При этом, согласно (22), мы должны для Θ воспользоваться выражением

$$\Theta = \frac{1}{\gamma} 0.533 \cdot 10^{-10},$$

соответствующим $T = 291.2$ K. При этой температуре $D = 81.3$.

Если выбрать концентрацию $\gamma = 0.001$, приращение диэлектрической постоянной для этой концентрации и нулевой частоты, для которой оно принимает максимальное значение, равно 0.24. Если вычислить длину волны, при которой это приращение уменьшается в 2 раза, то получится

$$\lambda_{im} = \frac{1}{\gamma} 4.74 \cdot 10^{-2},$$

где λ измеряется в метрах.

Если, как и выше, концентрация $\gamma = 1/1000$, длина волны равна

$$\lambda_{im} = 47.4 \text{ м}.$$

С другой стороны, уменьшение проводимости до половины максимального значения происходит при длине волны $\lambda'_{im} = 1.49 \cdot 10^{-2}/\gamma$, т. е. для $\gamma = 1/1000$ при $\lambda'_{im} = 14.9$ м.

В заключение мы можем сделать следующие замечания. Имеется большое число измерений зависимости диэлектрической постоянной сильных электролитов от концентрации. До настоящего времени их было невозможно привести в соответствие друг с другом.[4] Некоторые авторы обнаруживают изменение, другие — нет. Измерения Вальдена и Зака, которые можно теоретически осмыслить, обнаруживают уменьшение диэлектрической постоянной, пропорциональное концентрации. Если мы возьмем частоту 0, то обнаружим возрастание диэлектрической постоянной, пропорциональное $\sqrt{\gamma}$. Легко, однако, видеть, что наш эффект никоим образом не противоречит этим экспериментам. Согласно Заку, причина возрастания диэлектрической постоянной в корне отличается от эффекта, рассмотренного здесь. Фактически оба эффекта налагаются, и мы приходим к выводу, что при крайне малых концентрациях, недоступных опыту, диэлектрическая постоянная имеет максимум. При концентрациях, едва доступных измерениям, она принимает значение диэлектрической постоянной растворителя, а затем убывает с ростом концентрации. Эта последняя область и доступна эксперименту в настоящее время.

Подчеркнем в заключение, что эта статья содержит по существу только описание ожидаемых явлений. Как неоднократно отмечалось в тексте, их количественное объяснение еще не завершено. Необходимые дополнения будут содержаться в статье, которая скоро появится. [a]

Один из нас хочет выразить искреннюю благодарность Международному совету по образованию за финансовую поддержку, которая сделала возможным его пребывание в Лейпциге.

Литература

1. *Debye P.*, *Hückel E.*, Phys. Ztschr., 1923, **24**, 185, 305. (*Статьи 1 и 2 раздела III*).
2. Trans. Faraday Soc., 1927, April, 334.
3. *Wien M.*, Ann. Physik, 1927, **83**, 327; Phys. Ztschr., 1927, **28**, 834.
4. *Joos G.*, *Blumentritt M.*, Phys. Ztschr., 1927, **28**, 836.
5. *Debye P.* Polar molekules. New York: Chem. Catalogue Co., 1929. (На немецком языке эта книга выходит в издательстве Хирцеля (S. Hirzel) в Лейпциге).

[4] Ср. монографию [5].

Статья 6

ДИСПЕРСИЯ ПРОВОДИМОСТИ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОСТОЯННОЙ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ [1]

(*Совместно с Х. Фалькенхагеном*)

Поступила в редакцию
15 мая 1928 г.

Недавно мы высказали [1] предположение, что частотную зависимость проводимости и диэлектрической постоянной сильных электролитов можно обнаружить на опыте.[2] Теоретически это явление возникает в результате существования конечного времени релаксации ионной атмосферы. В нашей первой статье мы указывали, что к нашим расчетам следует добавить два существенных уточнения (опущенные сначала ради простоты), чтобы разрешить количественно задачу о зависимости проводимости и диэлектрической постоянной от частоты переменного электрического поля. Во-первых, ионы в растворе испытывают броуновское движение вблизи своих в среднем прямолинейных траекторий, параллельных внешнему электрическому полю. Во-вторых, не принимался во внимание электрофоретический эффект, который также играет важную роль в определении проводимости. В этой статье мы детально рассмотрим оба эти необходимые дополнения. Но прежде всего мы дадим обзор содержания статьи.

Содержание

I.

§ 1. Общие основные уравнения нестационарных процессов в сильных электролитах.

II. Частотная зависимость динамических эффектов для сильных электролитов.

§ 2. Основные уравнения для случая ионов двух сортов.

§ 3. Расчет асимметричных потенциалов вблизи колеблющихся ионов.

§ 4. Расчет динамического эффекта, связанного с колеблющимся ионом (частотной зависимости «абсолютной величины силы» и «фазы»).

§ 5. Пример KCl («абсолютное значение силы» и «фаза» как функции $\omega\Theta$; Θ — время релаксации, ω — круговая частота).

III. Дисперсия проводимости и диэлектрической постоянной.

§ 6. Общая формула для проводимости.

§ 7. Общие формулы для добавки к диэлектрической постоянной.

---

[1] Представлено 2 июня на заседании Тюринго-Саксонско-Силезской секции Германского физического общества в Дрездене.

[2] Вин [2] обнаружил указания на эффект воздействия времени столкновений на величину проводимости, тесно связанный с нашим эффектом.

IV. Обсуждение частных примеров.

§ 8. Значения q и $\varkappa$, времена релаксации Θ и подвижности для частных случаев, рассмотренных в части IV. (Число q зависит от валентностей и подвижностей ионов обоих сортов; $1/\varkappa$ — это характеристическая длина в теории электролитов).

§ 9. Влияние концентрации на частотную зависимость проводимости.

§ 10. Влияние подвижности.

§ 11. Влияние диэлектрической постоянной растворителя и температуры.

§ 12. Влияние валентности и уменьшение проводимости при $\omega = 0$ для избранного примера.

§ 13. Общие формулы и интерполяционная таблица для расчета проводимости любого простого электролита.

Резюме.

I

§ 1. Общие основные уравнения нестационарных процессов в сильных электролитах

Начнем с обсуждения, как броуновское движение ионов влияет на частотный эффект. Если, например, на электролит действует внешнее электрическое поле, ионы не движутся параллельно полю, а испытывают флуктуации, которые зависят в основном от теплового движения молекул растворителя. Мы должны учесть эти случайные движения ионов. Для этого мы получим сначала общее основное уравнение.[3]

Пусть в сильном электролите имеются ионы сортов 1, ..., i, ..., s, заряды которых равны соответственно e_1, ..., e_i, ..., e_s. Пусть n_1, ..., n_i, ..., n_s — средние по времени от чисел соответствующих ионов в кубическом сантиметре. Рассмотрим (рис. 1) два элемента объема, которые находятся в фиксированных точках пространства P и Q; мы их будем обозначать соответственно dS_P и dS_Q. Пусть координаты точки P суть x_P, y_P, z_P, координаты точки Q суть x_Q, y_Q, z_Q. Будем следить за этими элементами объема в течение времени τ, большого по сравнению с одним из элементарных смещений, из которых состоит броуновское движение иона. В течение времени τ будем отмечать интервалы времени, в течение которых ион сорта i находится в dS_P или ион сорта j — в dS_Q. Естественно, время от времени можно будет обнаружить несколько ионов сорта i в dS_P или несколько ионов сорта j в dS_Q. Если выбрать размеры этих элементов объема маленькими, это будет происходить сравнительно нечасто, так что мы сможем спокойно пренебречь этими событиями. Суммы этих случайных интервалов времени мы обозначим t_i и t_j. Поскольку τ достаточно велико,

$$t_i/\tau = n_i\,dS_P, \qquad t_j/\tau = n_j\,dS_Q. \tag{1}$$

[3] Для стационарного случая формулу для проводимости получил Онзагер (ср. его работу [3]). Частично этот раздел содержит лишь слегка измеченное изложение его метода.

Образуем, далее, суммы всех временны́х интервалов, в течение которых одновременно ион сорта i находится в dS_P, а ион сорта j — в dS_Q. Мы обозначим сумму таких интервалов в течение времени τ через t_{iP}^{jQ}. Если обозначить через n_{iP}^{jQ} среднее по времени число ионов сорта j в 1 см³, находя-

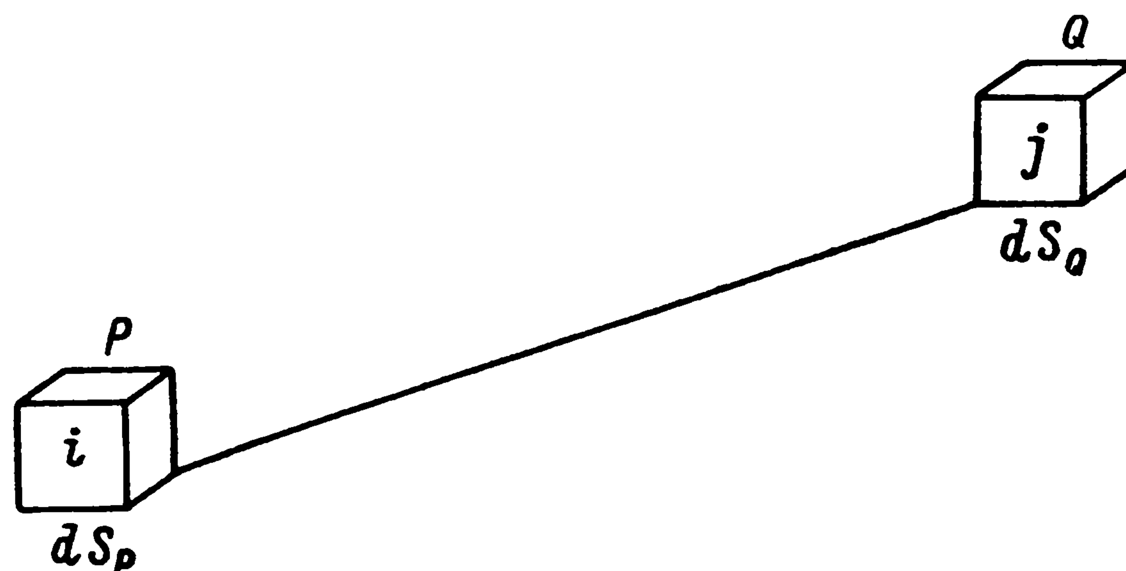


Рис. 1.

щихся вблизи иона i, а концентрацию (число ионов рассматриваемого сорта в 1 см³) ионов сорта i, находящихся вблизи иона j, — через n_{jQ}^{iP}, то

$$t_{iP}^{jQ}/t_i = n_{iP}^{jQ}\, dS_Q, \qquad t_{jQ}^{iP}/t_j = n_{jQ}^{iP}\, dS_P. \tag{2}$$

Но времена t_{iP}^{jQ} и t_{jQ}^{iP} должны соответствовать фиксированному положению элементов объема dS_P и dS_Q. Следовательно,

$$t_{iP}^{jQ} = t_{jQ}^{iP}. \tag{2'}$$

Соотношения (2) и (2′) вместе с (1) дают

$$t_{iP}^{jQ} = n_i n_{iP}^{jQ} \tau\, dS_P\, dS_Q = n_j n_{jQ}^{iP} \tau\, dS_P\, dS_Q,$$

т. е.

$$n_i n_{iP}^{jQ} = n_j n_{jQ}^{iP}. \tag{3}$$

Введем сокращенное обозначение для величины $n_i n_{iP}^{jQ}$:

$$n_i n_{iP}^{jQ} = n_j n_{jQ}^{iP} = w_{iP}^{jQ} = w_{jQ}^{iP}; \tag{3'}$$

w_{iP}^{jQ} — это функция распределения частоты появления таких конфигураций, в которых ион сорта i находится в dS_P и одновременно ион сорта j — в dS_Q. Если известно распределение вероятностей w_{iP}^{jQ}, то при известном $dS_P dS_Q$ можно немедленно определить промежуток времени (t_{iP}^{jQ}), в течение которого за время наблюдения τ ион i находится в dS_P и одновременно ион j — в dS_Q. Представим себе в течение времени τ чрезвычайно большое число пар элементов объема dS_P и dS_Q. Это число мы обозначим

через N.[4] Если измерить промежуток времени, в течение которого ион сорта i находится в dS_P и одновременно ион сорта j — в dS_Q — это время мы обозначаем t_{iP}^{jQ}, — а соответствующее число пар элементов dS_P, dS_Q равно N, то

$$N_{iP}^{jQ}/N = t_{iP}^{jQ}/\tau = w_{iP}^{jQ}\, dS_P\, dS_Q. \tag{4}$$

Описанное наблюдение можно произвести в течение малого времени τ, следующего за моментом t. Проделаем теперь такое же наблюдение в течение промежутка времени τ, следующего за моментом $t + \Delta t$. Теперь вместо величины N_{iP}^{jQ} мы получим $N_{iP}^{jQ} + \Delta N_{iP}^{jQ}$. Это — число пар элементов, которые в течение времени τ заполнены так, что в dS_P имеется один ион сорта i, а в dS_Q — один ион сорта j, причем наблюдение производилось после момента $t + \Delta t$. При всех нестационарных процессах функция распределения w_{iP}^{jQ} меняется во времени. Это изменение можно вычислить следующим образом. Пока ион i находится в dS_P, ион j может попасть в dS_Q. Пусть в течение времени τ такое изменение происходит A_{i0}^{ij} раз. Или же пока ион j находится в dS_Q, ион i может попасть в dS_P. Пусть такой способ изменения происходит за время τ A_{0j}^{ij} раз. Положим

$$A_{0j}^{ij} + A_{i0}^{ij} = Z_{+}.$$

С другой стороны, пока ион i находится в dS_P, ион j может выйти из dS_Q, или же пока ион j находится в dS_Q, ион i может выйти из dS_P. Пусть первое происходит A_{ij}^{i0} раз в течение времени τ, а второе A_{ij}^{0j} раз. Положим

$$A_{ij}^{0j} + A_{ij}^{i0} = Z_{-}$$

Следовательно,

$$\frac{\Delta N_{iP}^{jQ}}{N} = \frac{Z_{+} - Z_{-}}{\tau}\,\Delta t,$$

или, если положить

$$Z_{+} - Z_{-} = Z,$$

то

$$\frac{\Delta N_{iP}^{jQ}}{N} = \frac{Z}{\tau}\,\Delta t.$$

Таким образом, согласно (4),

$$\frac{\partial}{\partial t} w_{iP}^{jQ}\, dS_P\, dS_Q = \frac{Z}{\tau}. \tag{5}$$

---

[4] N, фигурирующее в части I, не имеет ничего общего с N, фигурирующим в части IV; в части IV N обозначает число Лошмидта на 1 моль.

Теперь осталось только вычислить Z. Для этого введем среднюю скорость иона j, находящегося по соседству с ионом i. Мы назовем эту скорость $\mathfrak{v}_{iP}^{jQ}$. Число ионов j, входящих в объем dS_Q в единицу времени, минус число ионов, выходящих из него, равно

$$-\mathrm{div}_Q\,(n_{iP}^{jQ}\mathfrak{v}_{iP}^{jQ})\,dS_Q.$$

Индекс Q означает, что частные производные при вычислении дивергенции берутся по координатам x_Q, y_Q, z_Q.

Если эту величину умножить на сумму всех интервалов времени t_i, которые оказываются внутри промежутка τ и в течение которых ион фактически находится в dS_P, мы получим

$$-t_i\,\mathrm{div}_Q\,(n_{iP}^{jQ}\mathfrak{v}_{iP}^{jQ})\,dS_Q.$$

Однако приращение числа ионов j по соседству с ионом i в течение времени τ должно быть равно $A_{i0}^{ij} - A_{ij}^{i0}$. Таким образом,

$$A_{i0}^{ij} - A_{ij}^{i0} = -t_j\,\mathrm{div}_Q\,(n_{iP}^{jQ}\mathfrak{v}_{iP}^{jQ})\,dS_Q.$$

Аналогичным образом можно подсчитать приращение числа ионов i в dS_P, если одновременно ион j находится в dS_Q, за время τ:

$$A_{0j}^{ij} - A_{ij}^{0j} = -t_j\,\mathrm{div}_P\,(n_{jQ}^{iP}\mathfrak{v}_{jQ}^{iP})\,dS_P.$$

Следовательно,

$$Z = -t_i\,\mathrm{div}_Q\,(n_{iP}^{jQ}\mathfrak{v}_{iP}^{jQ})\,dS_Q - t_j\,\mathrm{div}_P\,(n_{jQ}^{iP}\mathfrak{v}_{jQ}^{iP})\,dS_P,$$

или

$$Z/\tau = -\left[n_i\,\mathrm{div}_Q\,(n_{iP}^{jQ}\mathfrak{v}_{iP}^{jQ}) + n_j\,\mathrm{div}_Q\,(n_{jQ}^{iP}\mathfrak{v}_{jQ}^{iP})\right]dS_P\,dS_Q.$$

Комбинируя это выражение с (5), мы получаем

$$\begin{aligned} \partial w_{iP}^{jQ}/\partial t &= -\left[n_i\,\mathrm{div}_Q\,(n_{iP}^{jQ}\mathfrak{v}_{iP}^{jQ}) + n_i\,\mathrm{div}_P\,(n_{jQ}^{iP}\mathfrak{v}_{jQ}^{iP})\right] = \\ &= -\left[\mathrm{div}_Q\,(w_{iP}^{jQ}\mathfrak{v}_{jP}^{jQ}) + \mathrm{div}_P\,(w_{jQ}^{iP}\mathfrak{v}_{jQ}^{iP})\right]. \end{aligned} \tag{6}$$

Индексы P и Q при div указывают, что соответствующие производные берутся по переменным x_P, y_P, z_P и x_Q, y_Q, z_Q. Согласно (3′), $w_{iP}^{jQ} = w_{jQ}^{iP}$. Применим теперь уравнение (6), описывающее все нестационарные процессы, к задаче о проводимости. Для этого нужно только помнить, что причиной движения ионов являются: 1) электрическое поле и 2) тепловое движение. Вместе с Дебаем и Хюккелем мы можем пренебречь токами в жидкости в случае очень слабых растворов. Если обозначить через $\mathfrak{K}_{iP}^{jQ}$ внешнюю силу, действующую на ион j в объеме dS_Q, когда он находится по соседству с ионом i, то, согласно общему уравнению броуновского движения, средняя скорость иона j, обусловленная тепловым движением,

есть — $(kT/\rho_j w_{iP}^{jQ})\,\mathrm{grad}_Q\, w_{iP}^{jQ}$, а средняя скорость иона j, обусловленная действием сил, есть $\mathfrak{K}_{iP}^{jQ}/\rho_j$. Здесь k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, а ρ_j — постоянная трения иона сорта j. Таким образом, полная скорость иона j есть

$$\mathfrak{v}_{iP}^{jQ} = \left(\mathfrak{K}_{iP}^{jQ} - \frac{kT}{w_{iP}^{jQ}}\,\mathrm{grad}_Q\, w_{iP}^{jQ}\right)\frac{1}{\rho_j}. \tag{7}$$

Аналогично

$$\mathfrak{v}_{jQ}^{iP} = \left(\mathfrak{K}_{jQ}^{iP} - \frac{kT}{w_{jQ}^{iP}}\,\mathrm{grad}_P\, w_{jQ}^{iP}\right)\frac{1}{\rho_i}. \tag{7'}$$

В итоге наше уравнение (6) принимает вид

$$\frac{\partial w_{iP}^{jQ}}{\partial t} = -\frac{1}{\rho_j}\,\mathrm{div}_Q\left(w_{iP}^{jQ}\mathfrak{K}_{iP}^{jQ} - kT\,\mathrm{grad}_Q\, w_{iP}^{jQ}\right) - $$
$$- \frac{1}{\rho_i}\,\mathrm{div}_P\left(w_{jQ}^{iP}\mathfrak{K}_{jQ}^{iP} - kT\,\mathrm{grad}_P\, w_{jQ}^{iP}\right). \tag{8}$$

В задаче о проводимости, если обозначить внешнее электрическое поле через $\mathfrak{E}$,

$$\mathfrak{K}_{iP}^{jQ} = -e_j\,\mathrm{grad}_Q\,\psi_{iP}^{Q} + e_j\mathfrak{E}, \qquad \mathfrak{K}_{jQ}^{iP} = -e_i\,\mathrm{grad}_P\,\psi_{jQ}^{P} + e_i\mathfrak{E}. \tag{9}$$

Здесь ψ_{iP}^{Q} — потенциал, обусловленный действием ионной атмосферы иона i в точке, где расположен ион j. Аналогично ψ_{iQ}^{P} — это потенциал, обусловленный действием ионной атмосферы иона j в точке, где расположен ион i. Эти два потенциала должны удовлетворять уравнению Пуассона:

$$\mathrm{div}_Q\,\mathrm{grad}_Q\,\psi_{iP}^{Q} = -\frac{4\pi}{D}\sum_j n_{iP}^{jQ} e_j = -\frac{4\pi}{n_i D}\sum_j w_{iP}^{jQ} e_j, \tag{10}$$

$$\mathrm{div}_P\,\mathrm{grad}_P\,\psi_{jQ}^{P} = -\frac{4\pi}{D}\sum_i n_{jQ}^{iP} e_i = -\frac{4\pi}{n_j D}\sum_j w_{jQ}^{iP} e_i. \tag{10'}$$

Если рассмотреть случай равновесия, т. е. однородный электролит в состоянии, где отсутствует ток, то, согласно (7),

$$-w_{iP}^{jQ}\,\mathrm{grad}_Q\,\psi_{iP}^{Q} - kT\,\mathrm{grad}_Q\, w_{iP}^{jQ} = 0.$$

Это значит, что в данном случае функция распределения [5] равна

$$w_{iP}^{jQ} = n_i n_j \exp\left(\frac{e_j\psi_{iP}^{Q}}{kT}\right). \tag{11}$$

[5] Мультипликативная постоянная $n_i n_j$ подобрана так, чтобы на больших расстояниях от центрального иона распределение, записанное выше, сводилось к тому, которое отвечает случайному распределению ионов.

Аналогичным образом

$$w_{jQ}^{iP} = n_i n_j \exp\left(-\frac{e_i \psi_{jQ}^P}{kT}\right). \qquad (11')$$

Если положить

$$\psi_{iP}^Q = e_i g(r), \qquad (11'')$$

$$\psi_{jQ}^P = e_j g(r), \qquad (11''')$$

где $g(r)$ зависит только от расстояния r между ионами i и j, то для $g(r)$, согласно (10) и (10′), получается следующее дифференциальное уравнение, если в соответствии с оригинальным методом Дебая и Хюккеля заменить экспоненциальную функцию ее разложением:

$$\Delta g(r) = g(r)\frac{4\pi}{DkT}\sum n_j e_j^2 = \varkappa^2 g(r). \qquad (11'''')$$

Таким образом, в рассматриваемом стационарном случае, даже с учетом броуновского движения, получается дифференциальное уравнение, которое Дебай и Хюккель применяли для случая статических ионов. Оно пригодно только для очень разбавленных растворов. Уравнения (11)—(11′′′′) также удовлетворяют в данном случае соотношению (3′). Если подставить (9) в (8), то в результате получится

$$\frac{\partial w_{iP}^{jQ}}{\partial t} = \frac{1}{\rho_j}\operatorname{div}_Q\left(e_j w_{iP}^{jQ}\operatorname{grad}_Q \psi_{iP}^Q + kT\operatorname{grad}_Q w_{iP}^{jQ} - e_j \mathfrak{E} w_{iP}^{jQ}\right) +$$
$$+\frac{1}{\rho_i}\operatorname{div}_P\left(e_i w_{jQ}^{iP}\operatorname{grad}_P \psi_{jQ}^P + kT\operatorname{grad}_P w_{jQ}^{iP} - e_i \mathfrak{E} w_{jQ}^{iP}\right). \qquad (12)$$

Теперь рассмотрим подробно отклонения от стационарного распределения, которые характеризуются соотношениями (11)—(11′′′′). Поскольку (ср. (3))

$$w_{iP}^{jQ} = w_{jQ}^{iP},$$

мы можем упростить запись, положив

$$w_{iP}^{jQ} = w_{jQ}^{iP} = w_{ij}. \qquad (13)$$

Пусть, далее, f_{ij} обозначает отклонение от совершенно случайного распределения ионов; мы пишем

$$w_{ij} = n_i n_j + f_{ij}. \qquad (14)$$

Тогда дифференциальное уравнение для f_{ij} принимает вид

$$\frac{\partial f_{ij}}{\partial t} = \frac{1}{\rho_j}\left(-\frac{n_i n_j e_j}{n_i D}4\pi\sum_p f_{ip}e_p + kT\,\Delta_Q f_{ij} - e_j \mathfrak{E}\operatorname{div}_Q f_{ij}\right) +$$
$$+\frac{1}{\rho_i}\left(-\frac{n_i n_j e_i}{n_j D}4\pi\sum_p f_{pj}e_p + kT\,\Delta_P f_{ij} - e_j \mathfrak{E}\operatorname{div}_P f_{ij}\right), \qquad (15)$$

или

$$\frac{\partial f_{ij}}{\partial t}=\frac{1}{\rho_j}\left(kT\,\Delta_Q f_{ij}-\frac{4\pi n_j e_j}{D}\sum_p f_{ip}e_p-e_j\mathfrak{E}\,\mathrm{div}_Q f_{ij}\right)+$$
$$+\frac{1}{\rho_i}\left(kT\,\Delta_P f_{ij}-\frac{4\pi n_i e_i}{D}\sum_p f_{pj}e_p-e_i\mathfrak{E}\,\mathrm{div}_P f_{ij}\right).$$

Подставим, далее, относительные координаты x, y, z в аргумент интересующей нас функции распределения f_{ij}:

$$f_{ij}=F_{ij}(x,\ y,\ z). \tag{16}$$

Здесь

$$x=x_Q-x_P,\qquad y=y_Q-y_P,\qquad z=z_Q-z_P, \tag{17}$$

так что

$$\begin{gathered}\frac{\partial f_{ij}}{\partial x_Q}=\frac{\partial F_{ij}}{\partial x},\quad \frac{\partial f_{ij}}{\partial x_P}=-\frac{\partial F_{ij}}{\partial x},\ \ldots,\\ \frac{\partial^2 f_{ij}}{\partial x_Q^2}=\frac{\partial^2 F_{ij}}{\partial x^2},\quad \frac{\partial^2 f_{ij}}{\partial x_P^2}=\frac{\partial^2 F_{ij}}{\partial x^2},\ \ldots\end{gathered} \tag{18}$$

Пусть, далее, внешнее электрическое поле параллельно оси x, обозначим $\mathfrak{E}_x$ через X. Тогда дифференциальное уравнение в частных производных для F_{ij} принимает вид

$$\frac{\partial F_{ij}}{\partial t}=kT\left(\frac{1}{\rho_i}+\frac{1}{\rho_j}\right)\Delta F_{ij}+\left(\frac{e_i}{\rho_i}-\frac{e_j}{\rho_j}\right)X\frac{\partial F_{ij}}{\partial x}-$$
$$-\frac{4\pi}{D}\left(\frac{n_i e_i}{\rho_i}\sum_p e_p F_{pj}+\frac{n_j e_j}{\rho_j}\sum_p e_p F_{ip}\right). \tag{19}$$

Уравнения (19) — это общие основные уравнения, на которых основывается решение задачи о проводимости в нестационарном случае. Упростим теперь уравнения (19), ограничившись частным случаем, когда имеются только два сорта ионов. Последующее обсуждение будет всегда относиться к этому случаю. Ниже, когда мы говорим о простых электролитах, мы имеем в виду электролиты, содержащие ионы двух сортов, например KCl, $MgCl_2$ и т. п.

II. ЧАСТОТНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ДИНАМИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ ДЛЯ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

§ 2. Основные уравнения для случая ионов двух сортов

Пусть электролит содержит ионы двух сортов. Тогда в теории возникают четыре функции: F_{11}, F_{22}, F_{12} и F_{21}. Эти четыре функции должны удовлетворять четырем уравнениям:

$$\frac{\partial F_{11}}{\partial t}=\frac{2kT}{\rho_1}\Delta F_{11}-\frac{4\pi}{D}\frac{n_1e_1}{\rho_1}(e_1F_{11}+e_2F_{21})-\frac{4\pi}{D}\frac{n_1e_1}{\rho_1}(e_1F_{11}+e_2F_{12}),$$
$$\frac{\partial F_{22}}{\partial t}=\frac{2kT}{\rho_2}\Delta F_{22}-\frac{4\pi}{D}\frac{n_2e_2}{\rho_2}(e_1F_{12}+e_2F_{22})-\frac{4\pi}{D}\frac{n_2e_2}{\rho_2}(e_1F_{21}+e_2F_{22}),$$
$$\frac{\partial F_{12}}{\partial t}=kT\left(\frac{1}{\rho_1}+\frac{1}{\rho_2}\right)\Delta F_{12}+\left(\frac{e_1}{\rho_1}-\frac{e_2}{\rho_2}\right)X\frac{\partial F_{12}}{\partial x}-$$
$$-\frac{4\pi}{D}\left[\frac{n_1e_1}{\rho_1}(e_1F_{12}+e_2F_{22})+\frac{n_2e_2}{\rho_2}(e_1F_{11}+e_2F_{12})\right], \qquad (20)$$
$$\frac{\partial F_{21}}{\partial t}=kT\left(\frac{1}{\rho_1}+\frac{1}{\rho_2}\right)\Delta F_{21}+\left(\frac{e_2}{\rho_2}-\frac{e_1}{\rho_1}\right)X\frac{\partial F_{21}}{\partial x}-$$
$$-\frac{4\pi}{D}\left[\frac{n_2e_2}{\rho_2}(e_1F_{11}+e_2F_{21})+\frac{n_1e_1}{\rho_1}(e_1F_{21}+e_2F_{22})\right].$$

Будем теперь считать, что X очень мало́ и осциллирует с частотой ω:

$$X=Ee^{i\omega t}.$$

Тогда

$$F_{ij}=F_{ij}^0+g_{ij}, \qquad (21)$$

где g_{ij} очень мало́ по сравнению с F_{ij}^0 — предположение, справедливое в области применимости закона Ома, для маленьких значений поля E. Согласно соотношениям (11)—(11''''), ..., F_{ij}^0 есть

$$F_{ij}^0=n_in_j\left(1-\frac{e_ie_j}{DkT}\frac{1}{r}e^{-\varkappa r}\right). \qquad (22)$$

Отклонения g_{ij} от функций распределения также гармонически осциллируют с той же самой круговой частотой ω. Соответственно мы полагаем

$$g_{ij}=G_{ij}e^{i\omega t}.$$

Подстановка этих выражений в (20) дает уравнения

$$\frac{2}{\rho_1}kT\,\Delta G_{11}-i\omega G_{11}-\frac{4\pi n_1e_1}{D\rho_1}(e_1G_{11}+e_2G_{21})-\frac{4\pi n_1e_1}{D\rho_1}(e_1G_{11}+e_2G_{12})=0,$$
$$\frac{2}{\rho_2}kT\,\Delta G_{22}-i\omega G_{22}-\frac{4\pi n_2e_2}{D\rho_2}(e_1G_{12}+e_2G_{22})-\frac{4\pi n_2e_2}{D\rho_2}(e_1G_{21}+e_2G_{22})=0,$$
$$\left(\frac{1}{\rho_1}+\frac{1}{\rho_2}\right)kT\,\Delta G_{12}-i\omega G_{12}-\frac{4\pi n_1e_1}{D\rho_1}(e_1G_{12}+e_2G_{22})-$$
$$-\frac{4\pi n_2e_2}{D\rho_2}(e_1G_{11}+e_2G_{12})=-\left(\frac{e_1}{\rho_1}-\frac{e_2}{\rho_2}\right)E\frac{\partial F_{12}^0}{\partial x}, \qquad (23)$$
$$\left(\frac{1}{\rho_1}+\frac{1}{\rho_2}\right)kT\,\Delta G_{21}-i\omega G_{21}-\frac{4\pi n_2e_2}{4\rho_2}(e_1G_{11}+e_2G_{21})-$$
$$-\frac{4\pi n_1e_1}{D\rho_1}(e_1G_{21}+e_2G_{22})=\left(\frac{e_1}{\rho_1}-\frac{e_2}{\rho_2}\right)E\frac{\partial F_{21}^0}{\partial x}.$$

Теперь задача состоит в том, чтобы найти решения этих уравнений, которые будут играть основную роль в анализе нашей задачи о дисперсии. Пока напряженность поля E не очень большая, скажем, гораздо меньше 100 000 В/см, справедлив закон Ома. В этом случае [6]

$$G_{12} = -G_{21}, \text{ откуда следует } G_{11} = G_{22} = 0. \tag{24}$$

Эти соотношения (24) между функциями распределения уже использовались Онзагером в задаче о проводимости в стационарном случае. Физически они означают не что иное, как асимметричное изменение полями ионной атмосферы двух сортов ионов, как было показано Дебаем и Хюккелем. Это обстоятельство значительно упрощает постановку вопроса. Наши дифференциальные уравнения сводятся в данном случае к одному уравнению, которое описывает задачу о частотной зависимости проводимости и диэлектрической постоянной простого электролита:

$$\left(\frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_2}\right) kT\,\Delta G_{12} - i\omega G_{12} - \frac{4\pi}{D}\left(\frac{n_1 e_1^2}{\rho_1} + \frac{n_2 e_2^2}{\rho_2}\right) G_{12} = \\ = -\left(\frac{e_1}{\rho_1} - \frac{e_2}{\rho_2}\right) E\,\frac{\partial F_{12}^0}{\partial x}. \tag{25}$$

Для дальнейшего рассмотрения этого дифференциального уравнения (25) мы введем время релаксации Θ ионной атмосферы вблизи иона 1 или иона 2:

$$\Theta = \frac{\rho_1 \rho_2}{\rho_1 + \rho_2} \frac{1}{kT\varkappa^{*2}}, \tag{26}$$

где

$$\varkappa^{*2} = q\varkappa^2 \tag{27}$$

и

$$q = \frac{e_1/\rho_1 - e_2/\rho_2}{(e_1 - e_2)(1/\rho_1 + 1/\rho_2)}. \tag{28}$$

Ради краткости введем далее комплексную функцию [7]

$$K^2 = \varkappa^{*2}(1 + i\omega\Theta). \tag{29}$$

После подстановки (29) в дифференциальное уравнение (25) оно сводится к

$$\Delta G_{12} - K^2 G_{12} = -\frac{e_1\rho_2 - e_2\rho_1}{\rho_1 + \rho_2} \frac{E}{kT} \frac{\partial F_{12}^0}{\partial x}. \tag{30}$$

---

[6] Исследуя общее комплексное решение, легко убедиться, что частные решения (24) являются правильными решениями для нашего случая.

[7] Следует иметь в виду, что для рассматриваемых здесь простых электролитов $n_1 e_1 + n_2 e_2 = 0$.

Полезно ввести добавочный потенциал ψ_1' вблизи иона 1, который возникает благодаря возмущению первоначального потенциала наложенным электрическим полем.

Из уравнений (10), (11)—(11''''), (21) и (22) следует, что

$$G_{12}e^{i\omega t} = -\frac{D}{4\pi}\frac{n_1}{e_2}\Delta\psi_1'. \tag{31}$$

Согласно (30) и (31), этот потенциал ψ_1' должен удовлетворять дифференциальному уравнению

$$\Delta\Delta\psi_1' - K^2\Delta\psi_1' = \Omega\varkappa^{*2}\frac{\partial}{\partial x}\frac{e^{-\varkappa r}}{r}e^{i\omega t}. \tag{32}$$

Здесь мы ввели сокращенное обозначение

$$\Omega = E\frac{e_1e_2}{DkT}. \tag{33}$$

Далее, при выводе уравнения (32) использовалось соотношение (22). Наше дифференциальное уравнение (32) имеет такой же общий вид, как и то, на котором Онзагер основывал свою работу по проводимости сильных электролитов. Различие заключается в том, что в нашем нестационарном случае K^2 — комплексная величина, что, как мы увидим, приводит к зависимости от частоты проводимости и диэлектрической постоянной.

§ 3. Расчет асимметричных потенциалов вблизи колеблющихся ионов

Теперь нужно найти добавочный потенциал в той точке, где расположен ион. Заметим прежде всего, что, поскольку, согласно (24) и (31),

$$n_1e_1\psi_1' + n_2e_2\psi_2' = 0,$$

мы имеем

$$\psi_1' = \psi_2' \tag{34}$$

(так как $n_1e_1 = -n_2e_2$). Это значит, что добавочный потенциал, обусловленный изменением симметричной ионной атмосферы одного иона, получается при усреднении по времени таким же, как и добавочный потенциал, обусловленный изменением ионной атмосферы другого иона. Частное решение уравнения (32) можно написать сразу:

$$\frac{q\Omega}{\varkappa^2 - K^2}\frac{\partial}{\partial x}\frac{e^{-\varkappa r}}{r}e^{i\omega t}.$$

К нему нужно прибавить произвольное решение однородного уравнения

$$\Delta(\Delta\psi' - K^2\psi') = 0.$$

Общее решение уравнения (32) есть

$$\psi_1' = \left[\frac{q\Omega}{\varkappa^2 - K^2}\frac{d}{dr}\left(\frac{e^{-\varkappa r}}{r}\right) + A'\frac{d}{dr}\left(\frac{e^{-Kr}}{r}\right) + \frac{B'}{r^2}\right]e^{i\omega t}\cos\vartheta, \tag{35}$$

где ϑ — угол между направлением поля и радиусом-вектором $\mathfrak{r}$. Учтем теперь, что потенциал колеблющегося иона должен быть конечным в той точке, где находится ион. Аналогичным образом должна оставаться конечной и плотность заряда. Написав разложения в ряд следующих величин:

$$\frac{d}{dr}\left(\frac{1}{r}e^{-\varkappa r}\right) = -\frac{1}{r^2} + \frac{\varkappa^2}{2} - \frac{\varkappa^3 r}{3} + \ldots,$$

$$\frac{d}{dr}\left(\frac{1}{r}e^{-Kr}\right) = -\frac{1}{r^2} + \frac{K^2}{2} - \frac{K^3 r}{3} + \ldots,$$

мы видим, что постоянные A' и B' должны удовлетворять уравнениям

$$-\frac{q\Omega}{\varkappa^2 - K^2} - A' + B' = 0, \qquad \frac{q\Omega}{\varkappa^2 - K^2}\varkappa^2 + A'K^2 = 0.$$

Из них мы находим, что постоянные A' и B' равны:

$$A' = -\frac{q\Omega}{\varkappa^2 - K^2}\frac{\varkappa^2}{K^2}, \qquad B' = A' + \frac{q\Omega}{\varkappa^2 - K^2}. \tag{36}$$

Следовательно, разложение добавочного потенциала в окрестности иона равно

$$\psi_1' = \left(-\frac{q\Omega}{\varkappa^2 - K^2}\frac{\varkappa^2 r}{3} - \frac{A'K^3 r}{3} + \ldots\right)e^{i\omega t}\cos\vartheta =$$

$$= -\frac{\Omega q \varkappa^2}{3(\varkappa + K)} r e^{i\omega t}\cos\vartheta. \tag{37}$$

§ 4. Расчет динамического эффекта, связанного с колеблющимся ионом (частотной зависимости «абсолютной величины силы» и «фазы»)

Согласно (37), напряженность поля в начале координат, т. е. в той точке, где находится ион 1, равна

$$\frac{\Omega q \varkappa^2}{3(\varkappa + K)} e^{i\omega t}.$$

Если, согласно (27) и (29), положить

$$K = \varkappa\sqrt{q}\sqrt{1 + i\omega\Theta}, \tag{38}$$

напряженность поля в той точке, где находится ион, можно записать в виде

$$\frac{e_1 e_2}{3DkT}\frac{q\varkappa E e^{i\omega t}}{1 + \sqrt{q}\sqrt{1 + i\omega\Theta}}. \tag{39}$$

Но в пределе

$$\rho_1 v_1 = e_1 E. \tag{40}$$

Поэтому с достаточной степенью точности сила, действующая на ион 1, равна

$$\frac{e_1 e_2}{3DkT} \frac{\varkappa \rho_1 v_1 q e^{i\omega t}}{1 + \sqrt{q}\sqrt{1 + i\omega\Theta}},$$

или

$$\varkappa \frac{e_1 e_2}{3DkT} \sqrt{q}\, \rho_1 v_1 \frac{a - ib}{a^2 + b^2} e^{i\omega t}, \tag{41}$$

где

$$\frac{1}{\sqrt{q}} + \sqrt{1 + i\omega\Theta} = a + ib. \tag{42}$$

Силу, которую мы хотим вычислить, можно представить в виде

$$-K^* \exp\left[i(\omega t + \Delta)\right] = K^* \exp\left[i(\omega t + \Delta + \pi)\right]. \tag{43}$$

Здесь абсолютная величина силы

$$K^* = \frac{|e_1 e_2|}{3DkT} \frac{\varkappa \rho_1 v_1 \sqrt{q}}{\sqrt{a^2 + b^2}}, \tag{44}$$

а фаза Δ определяется соотношением

$$\operatorname{tg}\Delta = -\frac{b}{a}. \tag{45}$$

$\pi + \Delta$ — это разность фаз между силой, действующей на колеблющийся ион, и его скоростью. Для любого данного простого электролита можно вычислить силу K^* и фазу Δ как функции $\omega\Theta$. Для этой цели нужно только вычислить величины q, $\varkappa$ и Θ (ср., например, табл. 3), тогда формулы (44) и (45) дадут K^* и Δ как функции частоты ω или длины волны переменного электрического поля.[8] В стационарном случае абсолютное значение силы равно

$$\frac{|e_1 e_2|}{2DkT} \varkappa \rho_1 v_1 \frac{q}{1 + \sqrt{q}}. \tag{46}$$

Это значение согласуется с онзагеровским.

Теперь, как и в нашей предыдущей работе, мы исследуем количественно случай KCl и посмотрим, насколько большими окажутся отличия от качественного рассмотрения (ср. [1]).

---

[8] Можно заметить, что для сложных электролитов, для которых $q \neq 0.5$, кривые для δ и Δ не отличаются заметно от кривых на рис. 2 и 3.

§ 5. Пример KCl («абсолютное значение силы» и «фаза» как функции $\omega\Theta$; Θ — время релаксации; ω — круговая частота)

KCl — это бинарный электролит ($e_1 = -e_2 = e$). Согласно (28), для всех бинарных электролитов $q = 0.5$. Время релаксации можно вычис-

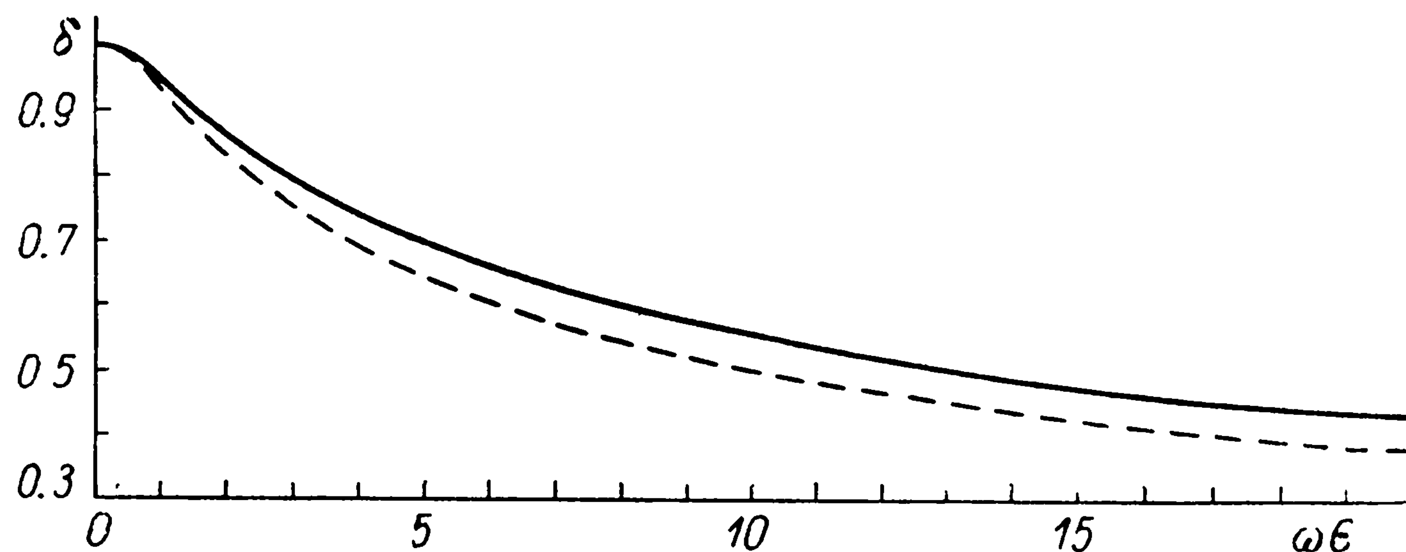


Рис. 2.

$$\delta = \frac{\text{сила, действующая на колеблющийся ион}}{\text{сила, действующая на стационарно движущийся ион}};$$

Θ — время релаксации; ω — круговая частота.

лить по формуле (26). Поскольку ион K и ион Cl имеют одинаковую подвижность, то $\rho_1 = \rho_2 = \rho$, и мы имеем

$$\Theta = \frac{\rho}{kT\varkappa^2} = 0.533 \frac{1}{\gamma} 10^{-10} \text{ с}$$

(γ — концентрация в молях на литр). Это есть в точности то самое значение, на котором мы основывали наше более раннее сообщение (ср. фор-

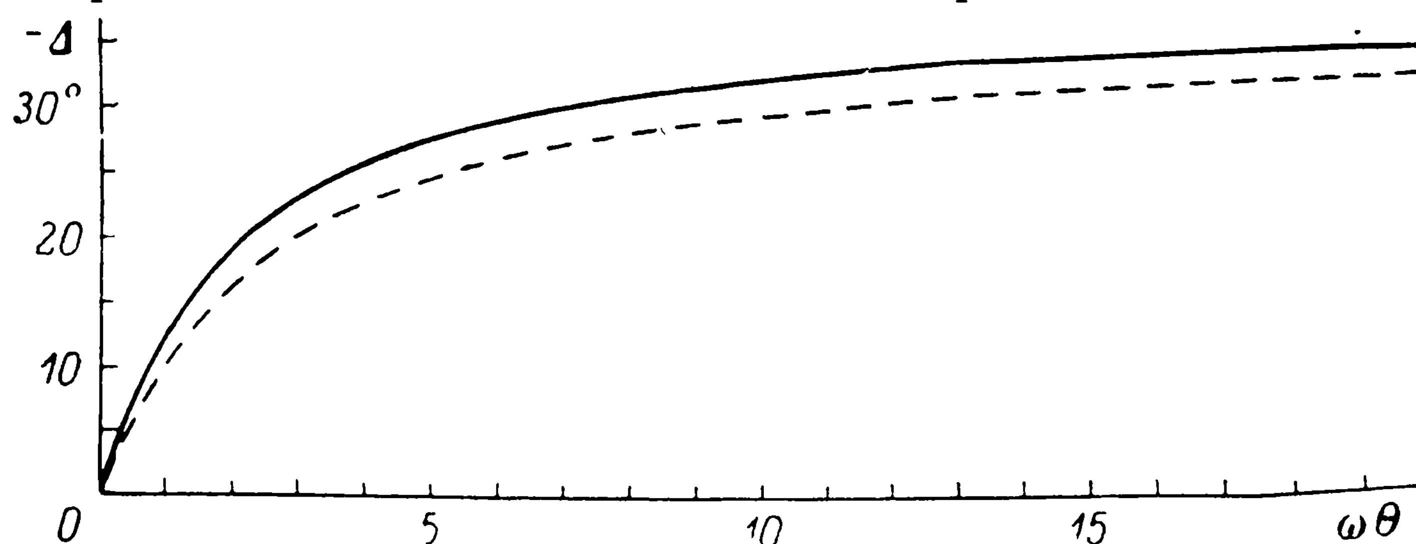


Рис. 3.

$\pi + \Delta$ — разность фаз между силой и скоростью; ω — круговая частота; Θ — время релаксации

мулу (2) в [1]). Этот результат относится к температуре 18 °C, если растворитель — вода. В стационарном случае ($\omega = 0$) и вообще для бинарных электролитов абсолютное значение силы равно

$$\frac{e^2\varkappa}{6DkT}(2 - \sqrt{2})\,E. \qquad (46')$$

Таблица 1

$\omega\Theta$	δ	(δ)	Δ	(Δ)	$\omega\Theta$	δ	(δ)	Δ	(Δ)
0	1.00	(1.00)	0°	(0°)	7.0	0.628	(0.573)	—27° 4′	(—30° 07′)
0.1	1.00	(0.999)	—1° 11′	(—1° 26′)	8.0	0.601	(0.547)	—28°	(—30° 55′)
0.2	0.998	(0.998)	—2° 22′	(—2° 50′)	9.0	0.579	(0.524)	—28° 46′	(—31° 40′)
0.5	0.983	(0.980)	—5° 41′	(—6° 50′)	10.0	0.558	(0.507)	—29° 30′	(—32° 19′)
1.0	0.945	(0.930)	—10° 16′	(—12° 15′)	12.0	0.524	(0.469)	—30° 42′	(—33° 30′)
2.0	0.863	(0.832)	—16° 18′	(—19° 05′)	15.0	0.482	(0.431)	—32° 2′	(—34° 41′)
3.0	0.793	(0.755)	—20°	(—23° 02′)	18.0	0.450	(0.398)	—32° 49′	(—35° 25′)
4.0	0.741	(0.690)	—22° 29′	(—25° 44′)	20.0	0.433	(0.380)	—33° 32′	(—35° 57′)
5.0	0.696	(0.645)	—24° 21′	(—27° 31′)		0	0	—45°	(—45°)
6.0	0.658	(0.608)	—25° 50′	(—28° 54′)					

Примечание. Значения даны с точностью не менее 1 %.

Составим теперь отношение абсолютного значения силы, действующей на колеблющийся ион, к абсолютному значению силы, действующей на равномерно движущийся ион (46′), которое мы обозначим δ. Вычислим также фазу Δ как функцию $\omega\Theta$. В табл. 1 приведены значения δ и Δ для ряда значений $\omega\Theta$. Числа в третьем и пятом столбцах получаются в пренебрежении броуновским движением; мы вычислили их ранее [1, табл. 2], и в табл. 1 они заключены в скобки. Видно, что значения δ и Δ немного отличаются от вычисленных ранее. δ падает несколько менее быстро, чем прежде. Опять для очень малых значений $\omega\Theta$ δ едва отличимо от единицы. Для очень малых значений $\omega\Theta$ кривая имеет параболический вид и имеет горизонтальную касательную при $\omega\Theta = 0$, а для больших $\omega\Theta$ она спадает как $1/\omega\Theta$. На рис. 2 сплошная кривая представляет δ как функцию $\omega\Theta$ по количественной теории, а штриховая линия — в пренебрежении броуновским движением. На рис. 3 построена фаза Δ как функция $\omega\Theta$ (сплошная кривая). Штриховая кривая также относится к значениям, которые получаются в пренебрежении броуновским движением и обозначаются (Δ). Для очень малых значений $\omega\Theta$ фаза Δ, взятая с обратным знаком, растет линейно; для больших значений $\omega\Theta$ она стремится к значению —45°. Согласно (46′), в стационарном случае абсолютное значение силы оказывается меньше, чем получилось бы без учета броуновского движения. Для бинарных электролитов их отношение есть

$$2 - \sqrt{2} = 0.586.$$

III. ДИСПЕРСИЯ ПРОВОДИМОСТИ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОСТОЯННОЙ

Наша задача состоит в вычислении токов проводимости и смещения. Для этого мы должны вычислить скорость $v_1 e^{i\omega t}$ ионов сорта 1 и скорость $v_2 e^{i\omega t}$ ионов сорта 2. Мы учтем электрофоретическую силу и будем считать, что она не зависит от частоты.[9] Она вызвана изменением стоксовой силы трения за счет наличия ионов. Поскольку электрофоретическая сила зависит от потенциала вокруг статического иона, мы можем принять для нее значение, данное Дебаем и Хюккелем, — процедура, которую можно оправдать для малых скоростей. Сила, обусловленная внешним полем, стоксова сила, электрофоретическая сила и релаксационная сила должны быть в равновесии. Это условие выражено следующим соотношением [10] (η — коэффициент внутреннего трения):

$$\begin{aligned} e_1 E - \rho_1 v_1 + \frac{e_1 e_2}{3DkT} \frac{\varkappa e_1 E \sqrt{q}}{1/\sqrt{q} + \sqrt{1 + i\omega\Theta}} - \frac{e_1 E \varkappa \rho_1}{6\pi\eta} = 0, \\ e_2 E - \rho_2 v_2 + \frac{e_1 e_2}{3DkT} \frac{\varkappa e_2 E \sqrt{q}}{1/\sqrt{q} + \sqrt{1 + i\omega\Theta}} - \frac{e_2 E \varkappa \rho_2}{6\pi\eta} = 0. \end{aligned} \tag{47}$$

Отсюда можно найти скорости $v_1 e^{i\omega t}$ и $v_2 e^{i\omega t}$. Они равны

$$v_j e^{i\omega t} = E\left[e_j \omega_j + \frac{e_1 e_2}{3DkT} \varkappa e_j \omega_j \chi(q, \omega\Theta) - \frac{e_j \varkappa}{6\pi\eta}\right] e^{i\omega t}, \tag{48}$$

где $j = 1$ или 2 относится к сорту иона, а

$$\chi(q, \omega\Theta) = \frac{\sqrt{q}\,(\sqrt{1 + i\omega\Theta} - 1/\sqrt{q})}{1 + i\omega\Theta - 1/q}, \tag{49}$$

$$\omega_j = 1/\rho_j; \tag{49'}$$

χ связано с частью проводимости, зависящей от частоты и зависит только от q и от произведения $\omega\Theta$. Из уравнения (48) мы получаем для плотности тока $\mathfrak{i}$:

$$\mathfrak{i} = \sum n_j e_j v_j e^{i\omega t} = E e^{i\omega t}\left[\sum_j n_j e_j^2 \omega_j + \frac{e_1 e_2}{3DkT} \varkappa \sum_j n_j e_j^2 \omega_j \chi(q, \omega\Theta) - \sum_j \frac{n_j e_j^2 \varkappa}{6\pi\eta}\right]. \tag{50}$$

Согласно феноменологической теории Максвелла, полная плотность тока J равна сумме токов проводимости и смещения. Следовательно,

$$J = \lambda\mathfrak{E} + \frac{D'}{4\pi}\dot{\mathfrak{E}} = \lambda E e^{i\omega t} + \frac{\omega i}{4\pi} D' E e^{i\omega t} \tag{51}$$

---

[9] Законность этого предположения неясна. Мы, однако, считаем, что оно, вероятно, правильно, и надеемся, что дальнейшие исследования прояснят этот вопрос. Если же это предположение неправильно, то эффект дисперсии только увеличится.

[10] Значение электрофоретической силы взято из работы Дебая и Хюккеля [4].

и

$$J = \frac{D}{4\pi} i\omega E e^{i\omega t} + \left(\sum n_j e_j^2 \omega + \frac{e_1 e_2}{3DkT} \varkappa \sum n_j e_j^2 \omega_j \chi - \sum \frac{n_j e_j^2 \varkappa}{6\pi\eta} \right) E e^{i\omega t}, \quad (51')$$

где D — диэлектрическая постоянная растворителя. Вещественная часть правой части уравнения (51′) дает проводимость λ, равную

$$\lambda = \sum n_j e_j^2 \omega_j + \frac{e_1 e_2}{3DkT} \varkappa \sum n_j e_j^2 \omega_j \operatorname{Re} \chi - \sum \frac{n_j e_j^2 \varkappa}{6\pi\eta}, \quad (52)$$

в то время как мнимая часть (51′) следующим образом связана с приращением диэлектрической постоянной:

$$D' - D = \frac{4\pi}{\omega} \frac{e_1 e_2}{3DkT} \varkappa \sum n_j e_j^2 \omega \operatorname{Im} \chi. \quad (53)$$

Проводимость и диэлектрическая постоянная зависят от частоты через χ. Теперь нужно найти общие выражения для проводимости и приращения диэлектрической постоянной, взяв соответственно вещественную и мнимую части от χ.

§ 6. Общие формулы для проводимости

В силу выражения (52) проводимость λ можно записать в виде

$$\lambda = \lambda_\infty + \frac{e_1 e_2}{3DkT} \varkappa \lambda_\infty \operatorname{Re} \chi - \sum \frac{n_j e_j^2}{6\pi\eta} \varkappa, \quad (54)$$

где

$$\sum n_j e_j^2 \omega_j = \lambda_\infty. \quad (55)$$

Введем теперь сокращенное обозначение для вклада в проводимость за счет релаксационной силы, действующей на ионную атмосферу

$$\frac{|e_1 e_2|}{3DkT} \varkappa \lambda_\infty \operatorname{Re} \chi = \lambda_{\mathrm{I}}, \quad (56)$$

а для электрофоретического вклада — сокращенное обозначение

$$\sum \frac{n_j e_j^2 \varkappa}{6\pi\eta} = \lambda_{\mathrm{II}}. \quad (57)$$

Таким образом,

$$\lambda = \lambda_\infty - \lambda_{\mathrm{I}} - \lambda_{\mathrm{II}}. \quad (58)$$

Рассмотрим теперь отношение уменьшений проводимости за счет релаксационной силы при частотах ω и 0, т. е. отношение

$$\lambda_{\mathrm{I}\omega} / \lambda_{\mathrm{I}0} = \operatorname{Re} \chi(\omega) / \operatorname{Re} \chi(0). \quad (59)$$

Согласно (49),

$$\operatorname{Re} \chi(0) = \frac{q}{1 + \sqrt{q}}. \quad (60)$$

Если положить

$$\sqrt{1+i\omega\Theta}=\overline{R}+i\overline{Q}, \tag{61}$$

так что

$$\overline{R}=\frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{\sqrt{1+\omega^2\Theta^2}+1},\quad \overline{Q}=\frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{\sqrt{1+\omega^2\Theta^2}-1}, \tag{61'}$$

то

$$\operatorname{Re}\chi=\frac{\sqrt{q}}{(1-1/q)^2+\omega^2\Theta^2}\left[(1-1/q)\left(\overline{R}-1/\sqrt{q}\right)+\omega\Theta\overline{Q}\right]. \tag{62}$$

Выражение (54) в сочетании с (62) определяет проводимость λ как функцию $\omega\Theta$. Введем теперь молярную проводимость Λ, определенную как

$$\Lambda=\frac{1000}{\gamma}\lambda. \tag{63}$$

Здесь γ — молярная концентрация растворенной соли. Молярная проводимость при бесконечном разбавлении

$$\Lambda_\infty=\frac{1000}{\gamma}\lambda_\infty. \tag{64}$$

Таким образом, мы можем написать

$$\Lambda=\Lambda_\infty-\Lambda_{\text{I}}-\Lambda_{\text{II}}, \tag{65}$$

где

$$\Lambda_{\text{I}}=\frac{|e_1e_2|}{3DkT}\varkappa\lambda_\infty\operatorname{Re}\chi, \tag{66}$$

$$\Lambda_{\text{II}}=\sum\frac{n_je_j^2\varkappa}{6\pi\eta}\frac{1000}{\gamma}. \tag{67}$$

На практике молярная проводимость выражается в практических единицах ($\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2$). Если $\overline{\Lambda}$ — молярная проводимость в этих единицах, то

$$\overline{\Lambda}=\frac{\Lambda}{9\cdot10^{11}}. \tag{68}$$

В практических единицах наша формула для проводимости имеет вид

$$\overline{\Lambda}=\overline{\Lambda}_\infty-\overline{\Lambda}_{\text{I}}-\overline{\Lambda}_{\text{II}}, \tag{69}$$

где

$$\overline{\Lambda}_{\text{I}}=\frac{|e_1e_2|}{3DkT}\varkappa\overline{\Lambda}_\infty\operatorname{Re}\chi, \tag{70}$$

$$\overline{\Lambda}_{\text{II}}=\sum\frac{n_je_j^2\varkappa}{6\pi\eta}\frac{1000}{\gamma}\frac{1}{9\cdot10^{11}}. \tag{71}$$

Обсуждение примеров в части IV основывается на этих формулах (70), (71).

§ 7. Общие формулы для добавки к диэлектрической постоянной

Мы получили следующее выражение для добавки к диэлектрической постоянной (ср. (53)):

$$D' - D = \frac{4\pi}{\omega} \frac{e_1 e_2 \varkappa}{3DkT} \sum n_j e_j^2 \omega_j \operatorname{Im} \chi, \tag{72}$$

или

$$D' - D = \frac{4\pi}{\omega} \frac{e_1 e_2 \varkappa}{3DkT} \lambda_\infty \operatorname{Im} \chi. \tag{73}$$

Мнимая часть χ есть

$$\operatorname{Im} \chi = \frac{\sqrt{q}}{(1 - 1/q)^2 + \omega^2\Theta^2} [\overline{Q} (1 - 1/q) - \omega\Theta (\overline{R} - 1 \sqrt{q})]. \tag{74}$$

Таким образом, формула для добавки к диэлектрической постоянной сводится к

$$D' - D = \frac{4\pi e_1 e_2}{3DkT} \frac{\Theta \sqrt{q}}{\omega\Theta [(1 - 1/q)^2 + \omega^2\Theta^2]} \overline{Q} (1 - 1/q) - \omega\Theta (\overline{R} - 1/\sqrt{q})]. \tag{75}$$

С помощью (75) лёгко вычислить $D' - D$ в любом частном случае как функцию $\omega\Theta$. При этом получаются кривые, аналогичные приведенным в нашей первой статье (ср. [1, рис. 5]). Однако (ср. заключительные замечания в [1]), поскольку природа этого явления экспериментально еще не выяснена, мы будем избегать специального обсуждения формулы (75) здесь. Обсудим теперь, как зависит проводимость от частоты в частных случаях, и исследуем, как различные факторы влияют на наш результат.

IV. ОБСУЖДЕНИЕ ЧАСТНЫХ ПРИМЕРОВ

§ 8. Значения q и $\varkappa$, времена релаксации Θ и подвижности для случаев, рассмотренных в части IV

В этой последней части нашей статьи мы выбираем в качестве примеров электролиты HCl, KCl, $MgCl_2$, $CdSO_4$, $LaCl_3$ и $K_4Fe(CN)_6$. Прежде всего определим подвижности, которые будут здесь использоваться.[11] Если молекула распадается на ν_1, ..., ν_s ионов, которые нумеруются числами 1, ..., s, с валентностями z_1, ..., z_s и фрикционными постоянными ρ_1, ..., ρ_s, молярную проводимость при бесконечном разбавлении можно представить в виде

$$\Lambda_\infty = \sum \nu_i \overline{L}_i, \tag{75'}$$

[11] Обычно величину $\overline{L}_i/z_i$ называют подвижностью.

где

$$\overline{L}_i = \frac{N\varepsilon^2}{9\cdot 10^{11}} \frac{z_i^2}{\rho_i},$$
$$N = 6.06\cdot 10^{23}, \quad \varepsilon = 4.774\cdot 10^{-10} \text{ CGSE}. \tag{76}$$

Величины $\overline{L}_i$ мы называем подвижностями. Подставляя значения N и ε, получаем

$$\overline{L}_i = \frac{15.34}{\rho_i} z_i^2\cdot 10^{-8}. \tag{77}$$

Поскольку подвижности известны из опыта, полезно выразить через них величины, фигурирующие в нашей формуле для проводимости. В результате для ρ_i, q и Θ получаются формулы

$$\rho_i = \frac{15.34 z_i^2}{\overline{L}_i}\cdot 10^{-8}, \tag{78}$$

$$q = \frac{\overline{L}_1 z_1 + \overline{L}_2 z_2}{(z_1+z_2)(\overline{L}_1 z_1^2 - \overline{L}_2 z_2^2)} z_1 z_2, \tag{79}$$

$$\Theta = \frac{z_1^2 z_2^2}{z_2^2 \overline{L}_1 + z_1^2 \overline{L}_2} \frac{15.34\cdot 10^{-8}}{kTq\varkappa^2}. \tag{80}$$

Величины ρ_i и q зависят только от валентностей и подвижностей; последние сильно зависят от температуры, поскольку сильно зависит от температуры внутреннее трение растворителя. С другой стороны, время релаксации, кроме валентностей и подвижностей, содержит также важную для теории электролитов величину $\varkappa^2$. Эта последняя величина зависит от диэлектрической постоянной, концентрации, валентностей, рода электролита и температуры. От температуры зависимость сравнительно слабая. Величину $\varkappa^2$ можно представить в виде

$$\varkappa^2 = \frac{4\pi}{DkT} \frac{\varepsilon^2 N\gamma}{1000} \sum \nu_i z_i^2. \tag{81}$$

Если в качестве растворителя взять воду, то

$$\varkappa^2 = 0.05342\cdot 10^{16}\gamma \sum \nu_i z_i^2 \quad (\text{при } t = 18^\circ\,\text{C}),$$
$$\varkappa^2 = 0.05385\cdot 10^{16}\gamma \sum \nu_i z_i^2 \quad (\text{при } t = 25^\circ\,\text{C}).$$

Если известны род электролита, растворитель и температура, то для некоторой концентрации γ электролита можно, воспользовавшись формулами (79), (80) и (81), легко вычислить величины q, Θ и $\varkappa^2$, определяющие частотную зависимость проводимости. Значения валентностей и подвижностей (при заданной температуре растворителя) приведены в табл. 2.

Табл. 2 нужно сопроводить следующими замечаниями. Мы пользуемся значениями подвижности, которые с точностью до 1 % согласуются с дан-

ными, обычно приводимыми в литературе. Поскольку эффекты дисперсии вызывают изменения молярной проводимости, относительно малые при бесконечном разбавлении, использованные значения подвижностей доста-

Таблица 2

Вещество	z_i	$\bar{L}_i$	t, °C
H	1	315	18
K	1	65	18
Cl	1	65	18
Mg	2	92	18
SO_4	2	136.6	18
Cd	2	96	18
La	3	50	18
$Fe(CN)_6$	4	380	25

точно точны для описания явления дисперсии. Значение молярной проводимости $K_4Fe(CN_6)$ при бесконечном разбавлении основано на данных Барроуза [5], полученных при температуре 25 °C. Он получил число 680. Если вспомнить, что подвижность K при $t = 25$ °C равна 75, мы получим для подвижности $Fe(CN)_6$ значение, приведенное в табл. 2. В табл. 3 при-

Таблица 3

Вещество	$\frac{1}{\varkappa}\sqrt{\gamma}\cdot 10^8$	$\varkappa^2\cdot 10^{-16}$, см$^{-2}$	q	$\Theta\gamma\cdot 10^{10}$
HCl	3.06	0.107	0.5	0.189
KCl	3.06	0.107	0.5	0.553
$MgSO_4$	1.77	0.321	0.421	0.324
$CdSO_4$	1.53	0.428	0.5	0.315
$LaCl_2$	1.25	0.642	0.454	0.162
$K_4Fe(CN)_6$	0.96	1.08	0.344	0.102

ведены характеристические величины $\varkappa^2$, q и $\Theta\gamma$. Для наглядности в таблице сразу же даны числа, иллюстрирующие толщину электронного облака $1/\varkappa$ для различных концентраций.

Табл. 3 показывает, что значения q подвержены небольшим изменениям. Толщину ионного облака в сантиметрах или время релаксации в секундах легко найти из табл. 3 для любой концентрации γ. Поскольку толщины ионных облаков или времена релаксации для фиксированной концентрации и для электролитов, перечисленных в табл. 3, весьма различны, дисперсионный эффект для выбранного случая должен отражать также особенность каждого электролита. Теперь мы исследуем влияние разных эффектов или различных факторов на дисперсионные явления. С этой точки зрения мы считаем существенной величину $\Lambda_{I\omega}/\Lambda_{I0}$, равную $\bar{\Lambda}_{I\omega}/\bar{\Lambda}_{I0}$. Мы вернемся к обсуждению значения $\bar{\Lambda}_{i0}$ в § 12.

§ 9. Влияние концентрации на частотную зависимость проводимости

Выберем в качестве примера KCl. Пусть растворителем будет вода, имеющая диэлектрическую постоянную $D = 81.3$ при температуре $t = 18$ °C. Концентрации мы выберем равными $\gamma = 0.01$, $\gamma = 0.001$ и $\gamma = 0.0001$. Соответствующие времена релаксации заимствуем из табл. 3; они равны $\Theta = 0.533 \cdot 10^{-8}$ с, $\Theta = 0.533 \cdot 10^{-7}$ с и $\Theta = 0.533 \cdot 10^{-6}$ с. Соответствующие значения $\varkappa^2$, согласно табл. 3, $\varkappa^2 = 0.107 \cdot 10^{-14}$, $\varkappa^2 = 0.107 \times 10^{-13}$, $\varkappa^2 = 0.107 \cdot 10^{-12}$. Далее, поскольку мы имеем дело с симметричным электролитом, $q = 0.5$. Таким образом, все, нужное для расчета величины $\Lambda_{I\omega}/\Lambda_{I0}$ как функции $\omega\Theta$ или длины волны l (в метрах), известно.

Таблица 4

Значения $\Lambda_{I\omega}/\Lambda_{I0}$ для разных концентраций

l, м	$\gamma=0.01$	$\gamma=0.001$	$\gamma=0.0001$	l, м	$\gamma=0.01$	$\gamma=0.001$	$\gamma=0.0001$
0	0	0	0	40	0.095	0.774	0.320
0.2	0.230	0.075	0.023	60	1	0.850	0.385
0.4	0.320	0.105	0.033	80	1	0.897	0.435
0.6	0.385	0.130	0.040	100	1	0.925	0.470
0.8	0.435	0.147	0.048	200	1	0.977	0 625
1.0	0.470	0.164	0.053	400	1	0.995	0.774
2	0.625	0.230	0.075	600	1	1	0.850
5	0.774	0.320	0.105	800	1	1	0.897
6	0.850	0.385	0.130	1000	1	1	0.925
8	0.897	0.435	0.147	2000	1	1	0.977
10	0.925	0.470	0.164	4000	1	1	0.995
20	0.977	0.625	0.230	6000	1	1	1

Табл. 4 дает общее представление об эффекте дисперсии. Здесь для ряда длин волн приведены значения $\Lambda_{I\omega}/\Lambda_{I0}$ (с точностью до 2 %).

При длине волны 0.2 м вклад релаксационной силы в изменение проводимости уже слегка заметен. При этой длине волны проводимость электролита должна быть больше своего стационарного значения. Рис. 4 иллюстрирует влияние концентрации на дисперсионный эффект. $\Lambda_{I\omega}/\Lambda_{I0}$ отложено вдоль оси ординат, а длина волны l в метрах — вдоль оси абсцисс в логарифмической шкале. Из рис. 4 можно заключить, например, что длины волн, при которых

$$\Lambda_{I\omega}/\Lambda_{I0} = 0.5,$$

равны

$$l = 1.16 \text{ м, или } 11.6 \text{ м, или } 116 \text{ м}$$

при концентрациях, равных соответственно

$$\gamma = 0.01, \ \gamma = 0.001, \ \gamma = 0.0001.$$

При такой длине волны для соответствующих концентраций дисперсионный эффект достиг половинного значения. Если уменьшить концентрацию в U раз, то же самое значение отношения получается для длины волны

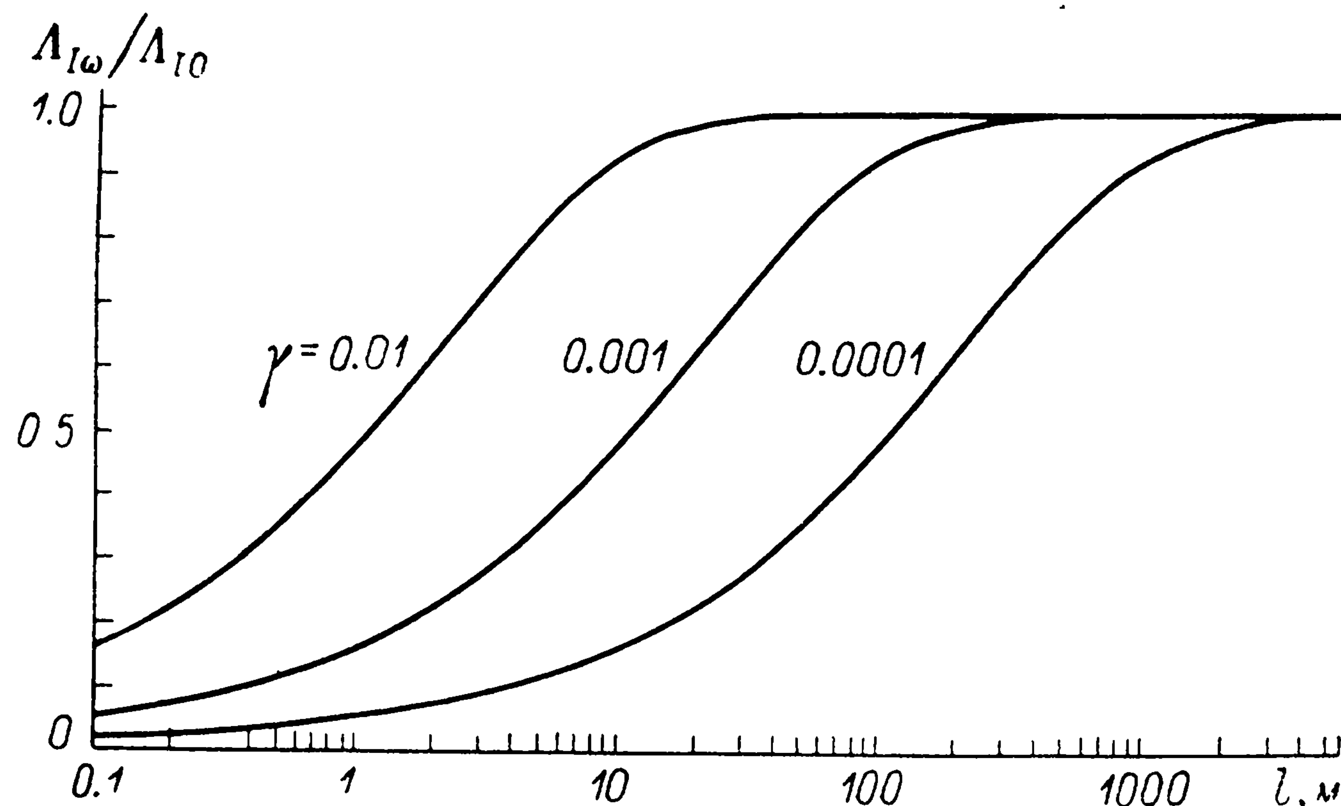


Рис. 4. Влияние концентрации KCl.

$l' = lU$, поскольку в этом случае время релаксации пропорционально больше. Если отложить $\Lambda_{I\omega}/\Lambda_{I0}$ как функцию $\omega\Theta$, для малых $\omega\Theta$ кривая

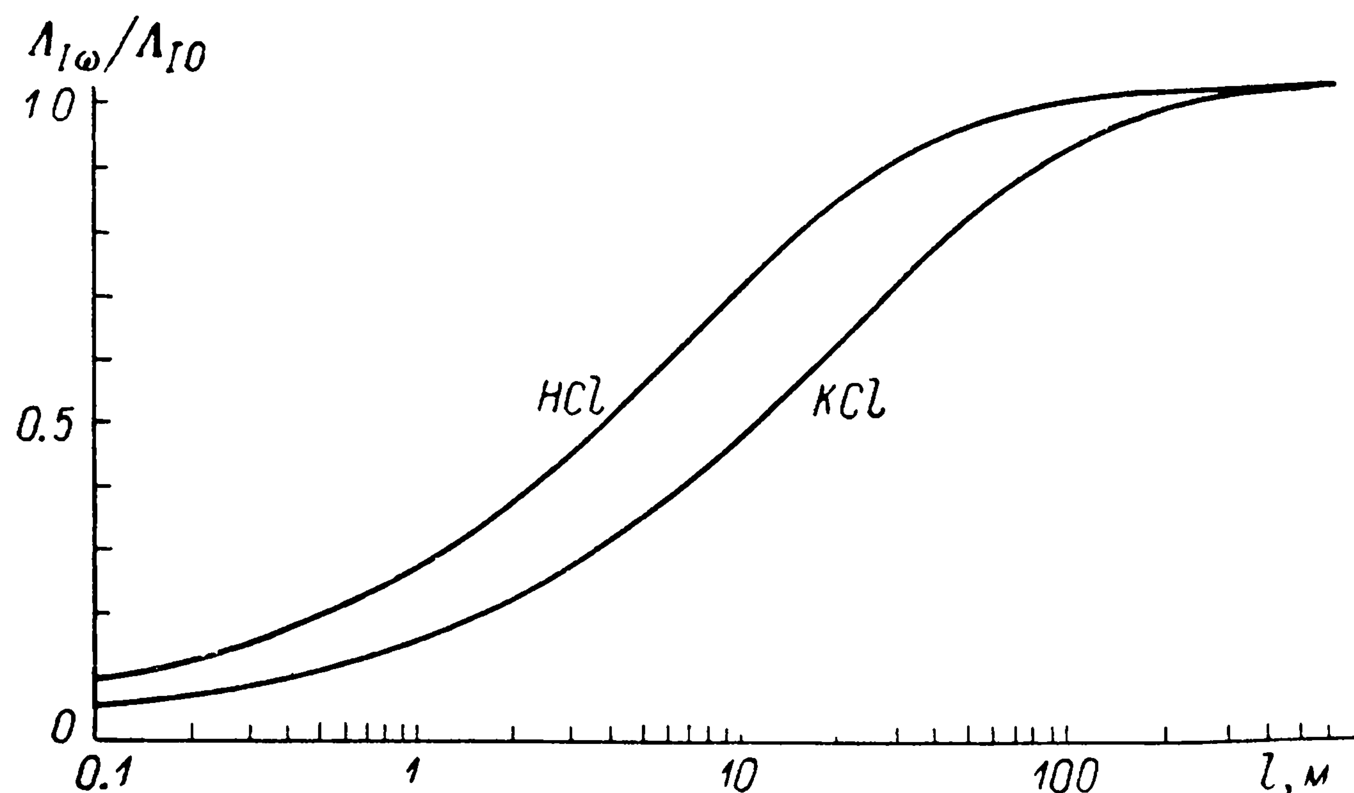


Рис. 5. Влияние подвижности при постоянной концентрации ($\gamma = 0.001$).

получится параболической с горизонтальной касательной при $\omega\Theta = 0$. Для очень больших $\omega\Theta$ она приближается к нулю как $1/\omega\Theta$, что непосредственно видно из формул (62) и (66) (ср. также [1]).

§ 10. Влияние подвижности

Исследуя влияние различных подвижностей $\overline{L}_i$ или же связанных с ними значений ρ_i (формула (78)), мы выбрали в качестве примеров HCl и

KCl. Возьмем опять температуру 18 °C и воду в качестве растворителя, следовательно, диэлектрическая постоянная есть $D = 81.3$. Подвижности заимствованы из табл. 2. С этими данными мы находим, что молярные проводимости равны

$$\overline{\Lambda}_{HCl} = 380, \quad \overline{\Lambda}_{KCl} = 130.$$

Соответствующие времена релаксации в секундах, согласно табл. 3, равны

$$\Theta_{HCl} = \frac{0.189 \cdot 10^{-10}}{\gamma}, \quad \Theta_{KCl} = \frac{0.533 \cdot 10^{-10}}{\gamma}.$$

Согласно формуле (81), радиусы ионных облаков вокруг ионов H и K равны. Возьмем концентрацию $\gamma = 0.001$. По формуле (66) можно найти отношение $\Lambda_{I\omega}/\Lambda_{I0}$ как функцию длины волны l. Результаты расчета приведены на рис. 5, где отношение $\Lambda_{I\omega}/\Lambda_{I0}$ отложено как функция длины l. Как и выше, для длины волны в метрах выбрана логарифмическая шкала. Влияние различных подвижностей ионов двух сортов хорошо видно. Так, например, $\Lambda_{I\omega}/\Lambda_{I0} = -0.5$ при $l = 11.6$ м для KCl и при $l = 4$ м для HCl, где снова причина различия — меньшее время релаксации для HCl.

§ 11. Влияние диэлектрической постоянной растворителя и температуры

Возьмем в качестве примера раствор KCl в воде и метиловом спирте при температуре 25 °C. Соответствующие диэлектрические постоянные равны:

$$D_{H_2O} = 78.8, \; D_{\text{метиловый спирт}} = 30.$$

Молекулярные проводимости при бесконечном разбавлении в этих случаях равны:

$$\Lambda_{\infty\,(H_2O)} = 150, \quad \Lambda_{\infty\,(\text{метиловый спирт})} = 108.$$

Согласно (78), фрикционные постоянные, или коэффициенты трения, ионов K равны: ρ (в H_2O) $= 0.205 \cdot 10^{-8}$; ρ (в метиловом спирте) $= 0.284 \times \times 10^{-8}$. Значения подвижностей в метиловом спирте взяты из опытов Хартли и Райкса [6]. С этими данными мы находим следующие значения времен релаксации:

$$\varkappa^2 \text{ (в } H_2O) = 0.1077 \cdot \gamma \cdot 10^{16},$$

$$\varkappa^2 \text{ (в } CH_3OH) = 0.2828 \cdot \gamma \cdot 10^{16},$$

$$\Theta \text{ (в } H_2O) = \frac{0.466}{\gamma} \cdot 10^{-10} \text{ с},$$

$$\Theta \text{ (в } CH_3OH) = \frac{0.245}{\gamma} \cdot 10^{-10} \text{ с}.$$

То, что изменение диэлектрической постоянной меняет наш эффект, следует также связать с результирующим изменением значения Θ. На рис. 6

опять построено отношение $\Lambda_{I\omega}/\Lambda_{I0}$ как функция длины волны. Концентрация принята равной $\gamma = 0.001$. В случае воды $\Lambda_{I\omega}/\Lambda_{I0} = 0.5$, если длина волны $l = 9.8$ м, а в случае метилового спирта, если $l = 5.1$ м.

Кроме того, сказывается температурный эффект, поскольку подвижности при 25 °C заметно выше, чем при 18 °C. При больших температурах время релаксации меньше (ср. формулы (80) и (81)), если прочие величины, определяющие время релаксации, остаются постоянными. $\varkappa^2$ испытывает только слабые изменения с температурой. В итоге, например, в случае KCl при температуре 18 °C $\Lambda_{I\omega}/\Lambda_{I0} = 0.5$ при длине волны $l = 11.6$ м, в то время как при температуре 25 °C $\Lambda_{I\omega}/\Lambda_{I0} = 0.5$ при $l = 9.8$ м. Таким

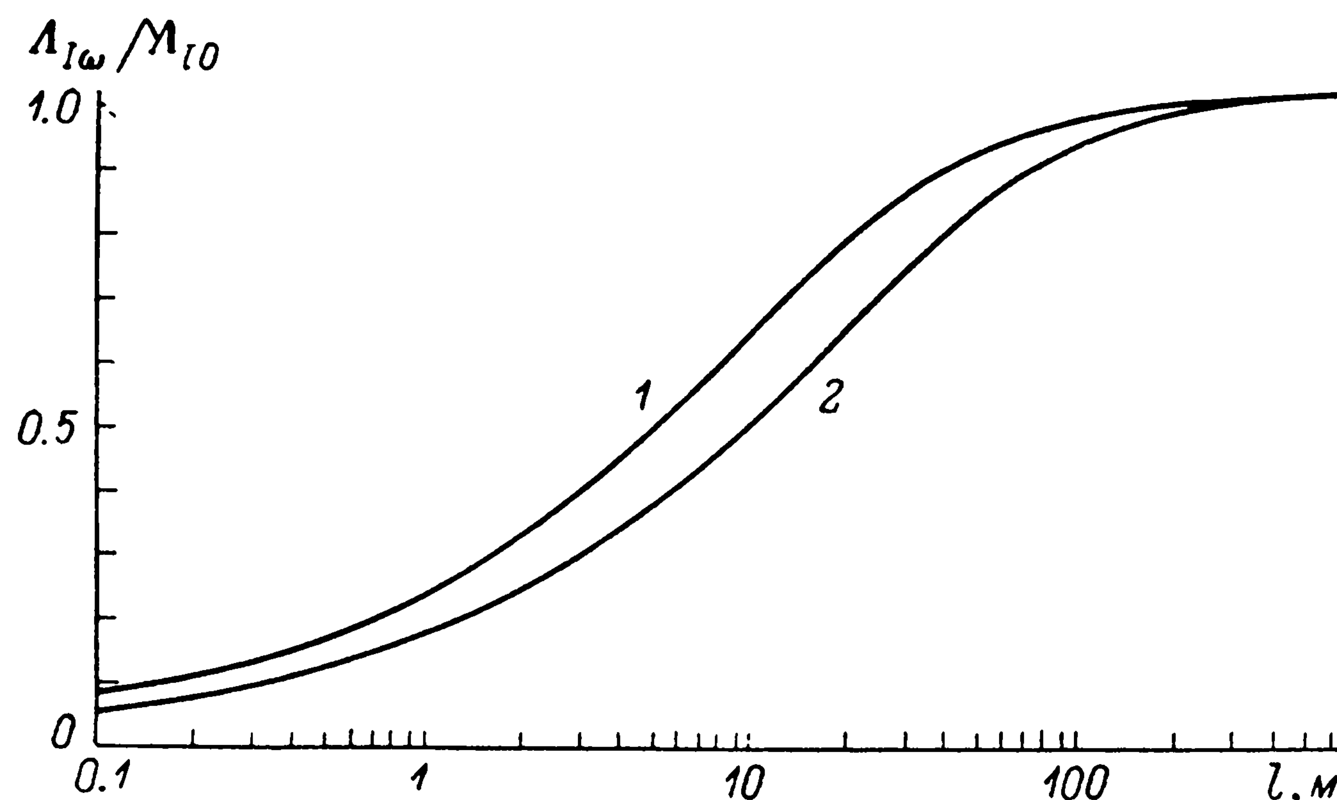


Рис. 6. Влияние диэлектрической постоянной при постоянной концентрации ($\gamma = 0.001$).
1 — раствор KCl в метилене; *2* — раствор KCl в H_2O.

образом, уже при небольшом изменении температуры изменение дисперсионной кривой получается заметным. Роль валентности также важна, и мы ее сейчас обсудим.

§ 12. Влияние валентности и уменьшение проводимости при $\omega = 0$ для избранного примера

До сих пор мы рассматривали симметричные электролиты, а теперь рассмотрим более сложные электролиты и выясним, как влияет валентность на частотную зависимость проводимости. Рассмотрим примеры электролитов с комбинациями валентностей один—два, два—два, один—три и один—четыре. В качестве растворителя выберем воду. Заметим прежде всего, что для несимметричных электролитов $q \neq 0.5$, как явствует из формулы (79). Эта величина принимает значения между 0 и 1, обычно она меньше 0.5 (ср. табл. 3). Пусть концентрация в каждом примере одна и та же; выберем ее равной $\gamma = 0.0001$. Времена релаксации в наших примерах весьма различны (ср. табл. 3).

Мы возьмем температуры из табл. 3. Различие во временах релаксации вызывает в первую очередь существенную зависимость эффектов диспер-

сии от валентности. Менее важны различия в значениях q. На рис. 7 построена кривая зависимости $\Lambda_{I\omega}/\Lambda_{I0}$ от длины волны для электролитов

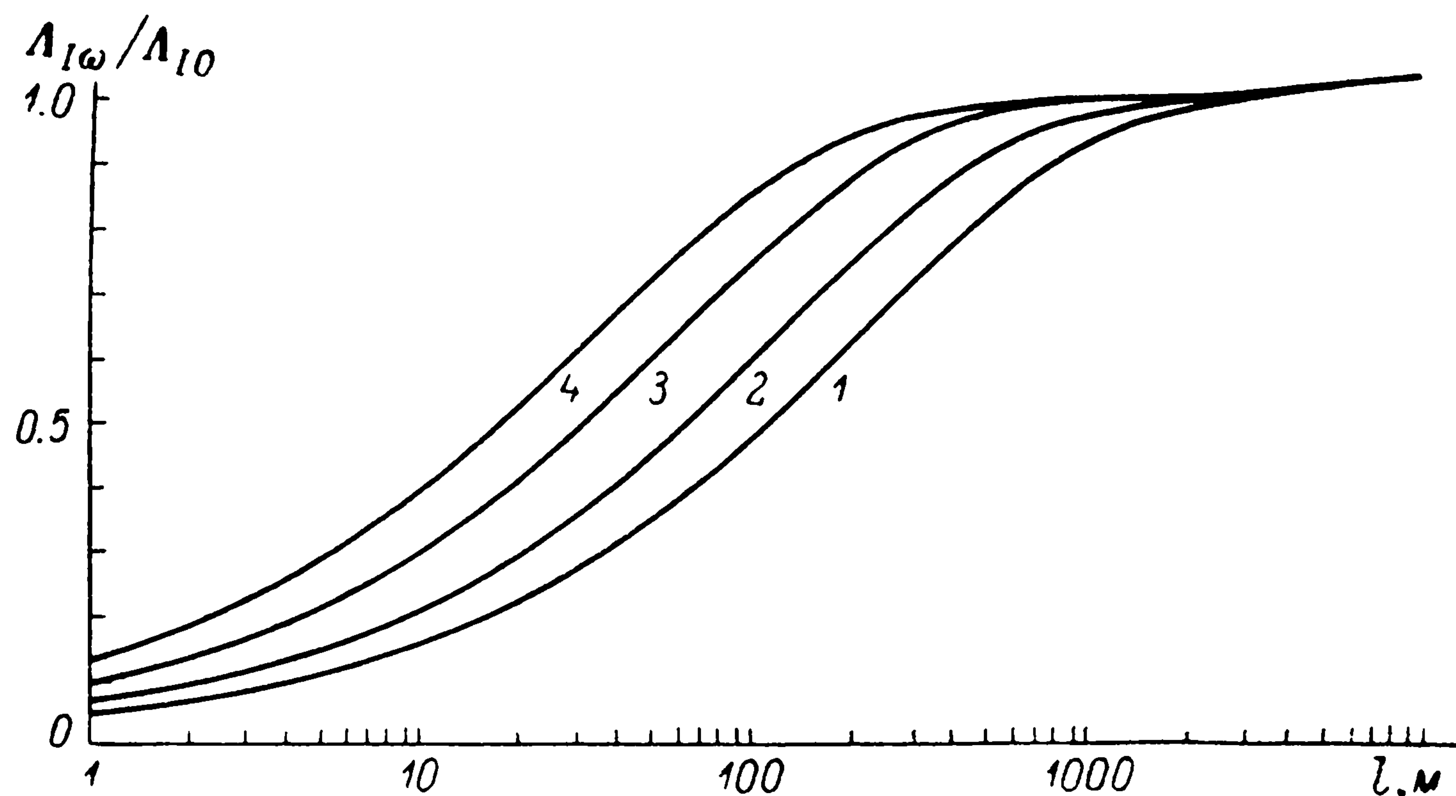


Рис. 7. Влияние валентности при постоянной концентрации.
1 — KCl; *2* — $MgSO_4$; *3* — $LaCl_3$; *4* — $K_4Fe(CN)_6$.

KCl (одно-одновалентная комбинация), $MgSO_4$ (одно-двух),[12] $LaCl_3$ (одно-трех) и $K_4Fe(CN)_6$ (одно-четырех). Длина волны l опять отложена в логарифмическом масштабе и выражена в метрах. С ростом валентности кривая сдвигается влево, и таким образом эффект дисперсии становится заметным для все более и более коротких волн. Из рис. 7 явствует, что для выбран-

Таблица 5

Значения $\Lambda_{I\omega}/\Lambda_{I0}$ для разных длин волн

l, м	KCl	$MgSO_4$	$LaCl_3$	$K_4Fe(CN)_6$
1	0.055	0.070	0.10	0.138
2	0.073	0.098	0.14	0.190
5	0.115	0.154	0.22	0.295
10	0.163	0.216	0.305	0.40
20	0.23	0.30	0.42	0.53
50	0.355	0.455	0.60	0.73
100	0.48	0.60	0.75	0.86
200	0.63	0.75	0.88	0.95
500	0.82	0.91	0.97	0.99
1 000	0.93	0.97	0.997	0.997
2 000	0.98	0.994	1	1
5 000	1	1	1	1
10 000	1	1	1	1

Примечание. Значения даны с точностью не менее 2 %.

[12] Дисперсионная кривая для $MgCl_2$ совпадает с таковой для $MgSO_4$, так что мы не изобразили ее на рис. 7.

ной последовательности KCl, ..., $K_4Fe(CN)_6$ отношение $\Lambda_{I\omega}/\Lambda_{I0}$ равно 0.5 соответственно при длинах волн 116, 66, 30.5 и 17.6 м.

Что происходит при других концентрациях, можно узнать сразу, обратившись к § 9. Например, если мы хотим знать, при какой длине волны $\Lambda_{I\omega}/\Lambda_{I0} = 0.5$ при концентрации $\gamma = 0.001$, мы получаем вместо приведенной выше следующую последовательность значений: 11.6, 6.6, 3.05 и 1.76 м. В табл. 5 дается сводка некоторых значений $\Lambda_{I\omega}/\Lambda_{I0}$ для различных длин волн и электролитов, выбранных выше. Поскольку величина $\overline{\Lambda}_{I0}$ для этих электролитов известна (ср. табл. 6), мы можем выяснить, как проводимость меняется с длиной волны. Рассмотрим теперь подробнее для наших примеров стационарные значения проводимости.

Таблица 6

Вещество	$\overline{\Lambda}_\infty$	$\overline{\Lambda}_{II}$	$\overline{\Lambda}_{I0}$
KCl	130	$50.5\sqrt{\gamma}$	$0.224\overline{\Lambda}_\infty\sqrt{\gamma} = 21.9\sqrt{\gamma}$
$MgSO_4$	229	$404\sqrt{\gamma}$	$1.79\overline{\Lambda}_\infty\sqrt{\gamma} = 410\sqrt{\gamma}$
$LaCl_3$	245	$742.6\sqrt{\gamma}$	$1.52\overline{\Lambda}_\infty\sqrt{\gamma} = 373\sqrt{\gamma}$
$K_4Fe(CN)_6$	680	$1890\sqrt{\gamma}$	$2.12\overline{\Lambda}_\infty\sqrt{\gamma} = 1430\sqrt{\gamma}$

В табл. 6 даются значения $\overline{\Lambda}_{I0}$ для рассмотренных примеров в случаях, когда растворитель — вода. В таблице приводятся значения молярных проводимостей $\overline{\Lambda}_\infty$ и электрофоретических вкладов $\overline{\Lambda}_{II}$, так что для любой концентрации проводимость в стационарном случае можно вычислить по формуле

$$\overline{\Lambda} = \overline{\Lambda}_\infty - \overline{\Lambda}_{I0} - \overline{\Lambda}_{II}.$$

Опять отметим, что значения, приведенные для $K_4Fe(CN)_6$, относятся к температуре 25 °C. Они рассчитаны с помощью значений

$$\varkappa = 0.3282 \cdot 10^8 \sqrt{\gamma}\sqrt{10},$$
$$\eta = 0.00895.$$

Значения $\overline{\Lambda}_{II}$ и $\overline{\Lambda}_{I0}$ для концентрации $\gamma = 0.0001$ приведены в табл. 7. В сочетании с формулой (66) они полностью описывают поведение упомя-

Таблица 7

Вещество	$\overline{\Lambda}_\infty$	$\overline{\Lambda}_{II}$	$\overline{\Lambda}_{I0}$
KCl	130	0.505	0.29
$MgSO_4$	229	4.04	4.1
$LaCl_3$	245	7.43	3.73
$K_4Fe(CN)_6$	680	18.9	14.3

нутых электролитов в отношении зависимости их проводимостей от длины волны. Если в качестве примера взять длину волны 20 м, концентрацию $\gamma = 0.0001$, то отношение $\Lambda_{I\omega}/\Lambda_{I0}$ можно определить из рис. 6, а значение $\bar{\Lambda}_{J0}$ — из табл. 6. Значения $\bar{\Lambda}_{I\omega}/\bar{\Lambda}_{I0}$ и $\bar{\Lambda}_{J\omega}$, найденные таким образом для четырех избранных электролитов, приведены в табл. 8 и относятся к длине волны 20 м и $\gamma = 0.0001$.

Таблица 8

Вещество	$\bar{\Lambda}_{I\omega}/\bar{\Lambda}_{I0}$	$\bar{\Lambda}_{I\omega}$
KCl	0.23	0.00515 $\bar{\Lambda}_\infty = 0.067$
$MgSO_4$	0.30	0.00537 $\bar{\Lambda}_\infty = 1.23$
$LaCl_3$	0.45	0.00685 $\bar{\Lambda}_\infty = 1.68$
$K_4Fe(CN)_6$	0.53	0.0111 $\bar{\Lambda}_\infty = 7.54$

Соответствующее возрастание молярных проводимостей, вычисленное, исходя из стационарного значения, приведено для наших примеров в табл. 9 в процентах от молярной проводимости при бесконечном разбавлении.

Таблица 9

Вещество	Относительное увеличение молярной проводимости, %
KCl	0.17
$MgSO_4$	1.25
$LaCl_3$	0.84
$K_4Fe(CN)_6$	1

Таблица 1

Вещество	Относительное увеличение молярной проводимости, %
KCl	0.54
$MgSO_4$	3.95
$LaCl_3$	2.65
$K_4Fe(CN)_6$	3.16

Если концентрация $\gamma = 0.001$, значение длины волны, соответствующее изменениям, приведенным в табл. 8, становится равным 2 м. Результирующие изменения молярной проводимости в процентах от величины $\bar{\Lambda}_\infty$ приведены в табл. 10.

С экспериментальной точки зрения интересно, что для любой заданной длины волны имеется такая концентрация γ, для которой соответствующее возрастание молярной проводимости оказывается наибольшим. Это сразу видно из формул (66) и (62). Например, для $K_4Fe(CN)_6$ при $l = 20$ м она лежит между $\gamma = 0.0001$ и $\gamma = 0.01$.

Величину дисперсионных эффектов проще всего измерять, задавая разность между молярной проводимостью $\bar{\Lambda}_\omega$ и ее значением при бесконечном разбавлении, выраженную в процентах этой самой разности, измеренной на постоянном токе (ср. рис. 8 и 9). Возьмем для этого концентрацию $\gamma = 0.001$. Рассмотрим сначала пример $CdSO_4$, к которому отно-

сится рис. 8. Из табл. 6 мы находим молярную проводимость $\overline{\Lambda}_\infty = 229$. $\overline{\Lambda}_{II} = 12.8$ (что составляет 5.6 % от $\overline{\Lambda}_\infty$), $\overline{\Lambda}_{I0} = 12.9$ (5.7 % от $\overline{\Lambda}_\infty$). Следовательно, полное уменьшение проводимости равно 11.3 %. $\overline{\Lambda}_{I\omega}$ происходит от релаксационных сил и убывает с уменьшением длины волны.

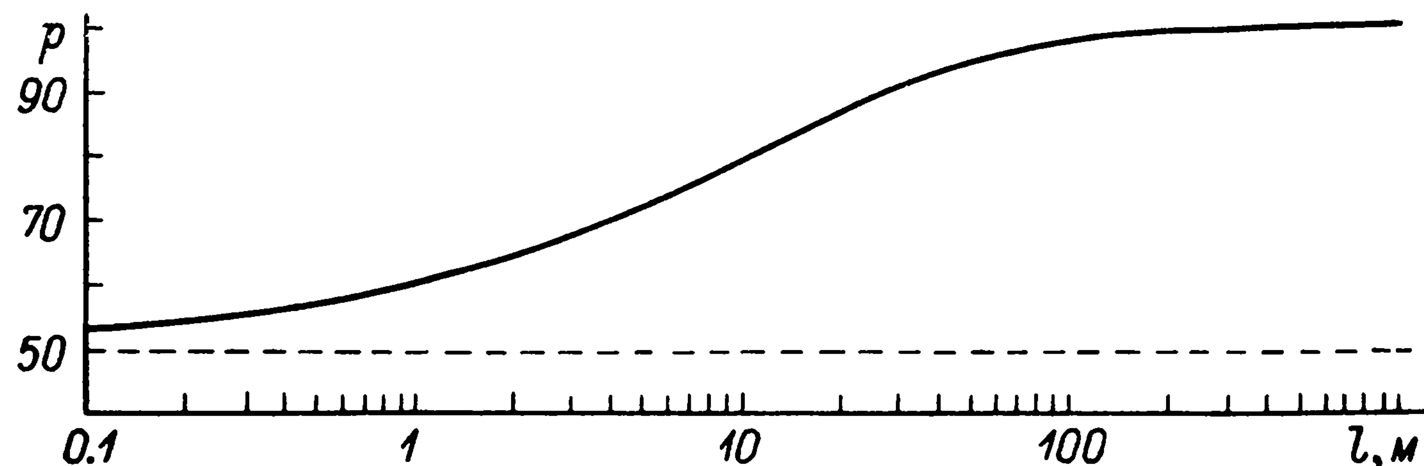


Рис. 8. Сульфат кадмия ($t = 18$ °C, $\gamma = 0.001$).

$p = 100 \dfrac{\Lambda_\infty - \Lambda_\omega}{\Lambda_\infty - \Lambda_0}$ как функция длины волны в метрах.

Так, например, оно убывает наполовину при $l = 6.5$ м. Выраженная в процентах от $\overline{\Lambda}_\infty$, молярная проводимость на этой частоте больше на 2.83 %.

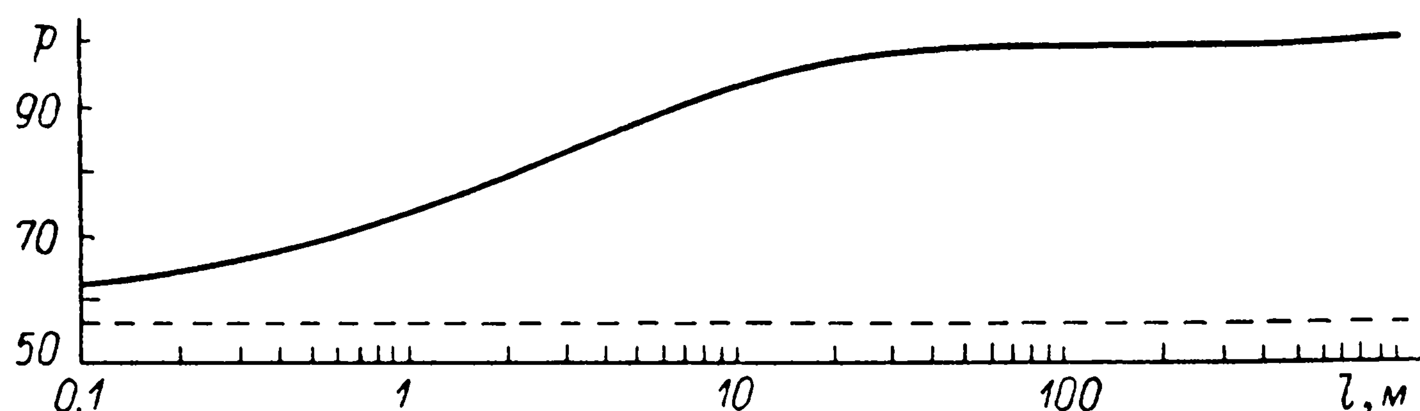


Рис. 9. Ферроцианид калия ($t = 25$ °C, $\gamma = 0.001$).

$p = 100 \dfrac{\Lambda_\infty - \Lambda_\omega}{\Lambda_\infty - \Lambda_0}$ как функция длины волны в метрах.

Теперь обсудим кратко пример $K_4Fe(CN)_6$, к которому относится рис. 9. Согласно табл. 2, молярная проводимость при бесконечном разбавлении при $t = 25$ °C $\overline{\Lambda}_\infty = 680$. Далее,

$$\overline{\Lambda}_{I0} = 2.12\sqrt{\gamma}\overline{\Lambda}_\infty = 47.5 \quad (7\ \% \text{ от } \overline{\Lambda}_\infty),$$

$$\overline{\Lambda}_{II} = 1890\sqrt{\gamma} = 59.8 \quad (8.8\ \% \text{ от } \overline{\Lambda}_\infty).$$

Полное уменьшение молярной проводимости (в процентах от $\overline{\Lambda}_\infty$) составляет 15.8 %. При длине волны $l = 1.63$ м, при которой $\overline{\Lambda}_{I\omega}/\overline{\Lambda}_{I0}$ уменьшилось до 1/2, молярная проводимость возрастает примерно на 3.5 %.

§ 13. Общие формулы и интерполяционная таблица для расчета проводимости любого простого электролита

В заключение мы дадим простой метод быстрого определения частотной зависимости проводимости любого электролита, содержащего два сорта ионов. Растворитель, температуру электролита и концентрацию можно выбрать любыми. Поскольку подвижности известны из опыта,

Таблица 11

Отношения $\Lambda_{I\omega}'/\Lambda_{I0}$ для разных значений параметра

$\omega\Theta$	$q = 1.0$	$q = 0.75$	$q = 0.5$	$q = 0.45$	$q = 0.40$	$q = 0.35$	$q = 0.30$
0	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
0.1	0.998	0.998	0.999	0.999	0.999	0.999	0.999
0.2	0.995	0.996	0.997	0.997	0.997	0.997	0.997
0.35	0.985	0.987	0.989	0.990	0.990	0.990	0.991
0.5	0.972	0.976	0.980	0.981	0.981	0.981	0.982
0.75	0.943	0.948	0.956	0.959	0.962	0.965	0.968
1	0.910	0.919	0.930	0.934	0.938	0.942	0.946
1.25	0.876	0.888	0.904	0.909	0.913	0.918	0.922
1.5	0.844	0.859	0.876	0.882	0.888	0.894	0.900
2	0.785	0.804	0.826	0.833	0.841	0.848	0.856
2.5	0.736	0.755	0.783	0.791	0.799	0.808	0.817
3	0.692	0.715	0.745	0.753	0.763	0.773	0.785
4	0.624	0.649	0.682	0.691	0.701	0.813	0.727
6	0.531	0.557	0.593	0.603	0.614	0.628	0.643
8	0.469	0.494	0.531	0.540	0.553	0.565	0.582
10	0.425	0.449	0.486	0.496	0.507	0.520	0.537
15	0.353	0.374	0.409	0.417	0.428	0.442	0.458
20	0.308	0.328	0.360	0.368	0.378	0.390	0.406
25	0.277	0.296	0.326	0.334	0.344	0.354	0.369
30	0.254	0.272	0.299	0.307	0.317	0.327	0.342
35	0.235	0.252	0.279	0.286	0.295	0.305	0.318
40	0.221	0.237	0.261	0.267	0.277	0.287	0.299
45	0.204	0.223	0.247	0.254	0.263	0.272	0.288
50	0.198	0.213	0.235	0.242	0.250	0.259	0.271
75	0.162	0.174	0.193	0.199	0.206	0.214	0.223
100	0.1405	0.151	0.168	0.173	0.179	0.186	0.195
150	0.1148	0.1236	0.138	0.142	0.147	0.158	0.160
200	0.0996	0.1072	0.1195	0.1232	0.1278	0.1328	0.1394
300	0.0815	0.0877	0.0983	0.1011	0.1046	0.1088	0.1145
500	0.0631	0.0680	0.0759	0.0783	0.0812	0.0844	0.0888
700	0.0534	0.0474	0.0643	0.0663	0.0688	0.0717	0.0751
1 000	0.0446	0.0481	0.0538	0.0555	0.0576	0.0599	0.0629
5 000	0.0200	0.0215	0.0241	0.0249	0.0258	0.0269	0.0282
10 000	0.0141	0.0152	0.01706	0.01755	0.01824	0.0190	0.0199

Примечание. Значения даны с точностью не менее 1 %.

величины q, $\varkappa^2$ и Θ можно определить с помощью соотношений (79), (80) и (81). Здесь они для удобства приводятся еще раз:

$$q = \frac{\overline{L}_1 z_2 + \overline{L}_2 z_1}{(z_1 + z_2)(\overline{L}_1 z_2^2 + \overline{L}_2 z_1^2)} z_1 z_2,$$

$$\varkappa^2 = \frac{4\pi}{DkT} \frac{\varepsilon^2 N \gamma}{1000} \sum \nu_i z_i^2 = 0.05342 \cdot 10^{16} \gamma \sum \nu_i z_i^2$$

для воды при 18 °C,

$$\Theta = \frac{z_1^2 z_2^2}{z_2^2 \overline{L}_1 + z_1^2 \overline{L}_2} \frac{15.34 \cdot 10^{-8}}{kTq\varkappa^2}.$$

Согласно (62), $\overline{\Lambda}_{I\omega}/\overline{\Lambda}_{I0}$ зависит только от q и $\omega\Theta$. Если составить интерполяционную таблицу (табл. 11) для разных значений q, которая связывает значения $\omega\Theta$ со значениями $\overline{\Lambda}_{I\omega}/\overline{\Lambda}_{I0}$, то с помощью соотношения (82) для длины волны (в метрах)

$$l = \frac{18.85 \cdot 10^{10}}{\omega\Theta} \Theta \qquad (82)$$

можно найти $\overline{\Lambda}_{I\omega}/\overline{\Lambda}_{I0}$ как функцию длины волны для любого случая. Если, например, $q = 0.33$, достаточно проинтерполировать между столбцами 7 и 8 табл. 11 и вычислить длину волны, соответствующую данному значению $\omega\Theta$, по формуле (82). Формулы (60) и (70) дают уменьшение молярной проводимости Λ_{I0}, обусловленное релаксационной силой, а формула (71) — уменьшение, обусловленное электрофоретическим эффектом в стационарном случае. Таким образом, все нужное для полного расчета дисперсионного эффекта известно.

Резюме

Под влиянием кулоновских сил взаимодействия между ионами возникает определенная регулярность в их расположении — существует ионная атмосфера. Эта идея сделалась важной не только для теории термодинамических свойств ионных растворов, а также и для теории необратимого процесса электропроводности. В этой статье исследуется поведение этих ионных облаков в присутствии внешнего переменного электрического поля с учетом броуновского движения ионов — с целью получить количественную зависимость проводимости сильных электролитов от частоты. Исследование показывает, что, так же как и для понимания стационарного случая, для описания проводимости играют роль две величины, относящиеся к ионным облакам: во-первых, их толщина $1/\varkappa$ и, во-вторых, их время релаксации Θ, необходимое, чтобы распределение плотности в облаке возникло или исчезло. Толщина ионной атмосферы равна по порядку величины $10^{-8}/\sqrt{\gamma}$ см (ср. табл. 3), где γ — концентрация в молях на литр. Если ион внезапно удалить, требуется конечное время релаксации, чтобы регулярное ионное распределение вокруг иона перешло в беспорядочное. Это время имеет порядок величины $10^{-10}/\gamma$ с (ср. табл. 3). Толщина и время релаксации определяют разность между молярной проводимостью при малой концентрации и ее значением при бесконечном разбавлении. Даже

если считать диссоциацию полной, из-за электростатического взаимодействия ионов на них действует тормозящая сила, которая остается эффективной на достаточно больших расстояниях. Эту силу делят на две части: релаксационную силу и электрофоретическую силу. Релаксационная сила обусловлена существованием времени релаксации. Если бы этого времени не существовало, релаксационная сила тоже исчезла бы. Если ион движется под действием электрического поля, то перед ним создается недостаток плотности заряда, а позади него — избыток. Такое асимметричное распределение заряда и создает тормозящую силу — «релаксационную силу». При малых скоростях она пропорциональна скорости иона. Электрофоретическая сила возникает из-за добавочного движения растворителя, вызывающего возрастание стоксовой силы трения. Обе силы обратно пропорциональны толщине ионного облака, что вызывает уменьшение молярной проводимости в соответствии с законом Кольрауша. Исследовавшееся Вином влияние на проводимость очень сильных электрических полей (порядка 100 000 В/см), при которых возникают скорости порядка 1 м/с и наблюдаются отклонения от закона Ома, можно понять на основе очерченной выше картины.

При высоких напряженностях поля, как легко понять, ионное облако уже не может возникать и, таким образом, проводимость должна возрастать [13] до значения, соответствующего бесконечному разбавлению, если считать диссоциацию полной. Изучение эффекта Вина, а также дисперсионного эффекта, обсуждавшегося в этой статье, показывает, что на опыте можно исключить [14] эффект кулоновского взаимодействия. Так, в нашем распоряжении оказывается новый метод получения сведений относительно степени электролитической диссоциации. Впоследствии мы надеемся обсудить это более обстоятельно для случая KCl, где возрастание молярной проводимости можно объяснить теоретически как функцию напряженности поля вплоть до очень высоких напряженностей. Даже с учетом того, что гидродинамический аспект процесса несравненно сложнее и далеко не полностью понятен, оказывается возможным теоретически воспроизвести кривую Вина во всей области.

Опыты Вина заставляют нас ожидать существование другого, еще не наблюдавшегося эффекта, который мы подробно рассмотрели в настоящей статье. Если электрическое переменное поле действует на ионы в растворе, ионные облака обнаруживают в каждый момент асимметрию распределения заряда, соответствующую мгновенному значению скорости ионов. Однако если период колебаний ионов сравним со временем релаксации или даже меньше его, асимметричное распределение заряда в ионном облаке не может полностью сформироваться. Следовательно, релаксационная сила для очень высоких частот обращается в нуль и молярная проводимость должна возрастать. В данной статье для случая разбавленных

---

[13] Вин любезно сообщил нам, что его самые последние опыты, видимо, подтверждают это предположение, которое он сам высказал как вероятное в 1927 г.

[14] Представляется поучительным сравнить степень диссоциации, полученную из этих рассуждений, с той, которую получил Нернст из закона действующих масс (ср. [7—10]).

растворов рассмотрена общая теория частотной зависимости проводимости с учетом броуновского движения ионов. Детально исследованы влияния концентрации, подвижности ионов, диэлектрической постоянной, температуры и валентностей. Имеющее место возрастание молярной проводимости соответствует вкладу, обусловленному релаксационной силой, и может быть заметным. Когда писалась эта статья, влияние дисперсии на проводимость сильных электролитов еще не было продемонстрировано экспериментально. Вин [2] обнаружил указания на существование такого эффекта. Недавно Заку в здешней лаборатории удалось показать, что два раствора (KCl и $MgSO_4$), имеющие одинаковую проводимость при низкой частоте, обнаруживают различные сопротивления при высокой частоте (длина волны 18 м). Разность проводимостей имеет именно тот знак, что предсказывает теория, и ожидаемый порядок величины. В ближайшем будущем Зак сам сообщит об этих исследованиях, которые все еще продолжаются.

Литература

1. *Debye P.*, *Falkenhagen H.*, Phys. Ztschr., 1928, **29**, 121. (*Статья 5 раздела III*).
2. *Wien M.*, Ann. Physik, 1927, **23**, 340.
3. *Onsager L.*, Phys. Ztschr., 1927, **28**, 277.
4. *Debye P.*, *Hückel E.*, Phys. Ztschr., 1923, **24**, 305. (*Статья 2 раздела III*).
5. *Burrows G. J.*, J. Chem. Soc., 1923, **123**, 2026.
6. *Hartley H.*, *Raikes H. R.*, Trans. Faraday Soc., 1927, **23**, April.
7. *Nernst W.*, Ztschr. Elektrochem., 1927, **33**, 428.
8. *Ortmann*, Ergebn. Naturwis., 1927, **6**.
9. *Naude*, Ztschr. Elektrochem., 1927, **33**, 532.
10. *W. Nernst*, Ber. Berl. Akad., 1928, **2**, 4.

Статья 7

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАССЫ ИОНОВ ЭЛЕКТРОЛИТА

Поступила в редакцию
18 ноября 1932 г.

I

Вопрос, сколько молекул растворителя тесно связано с различными ионами в растворе, отнюдь нельзя считать решенным. Мне пришло в голову, что здесь можно достигнуть прогресса, если найти метод непосредственного определения масс ионов. Обычно эти массы вообще не фигурируют в наших рассуждениях. Дело здесь в том, что силы, обусловленные трением ионов в растворителе, гораздо больше динамических реакций, связанных с массами. Для иона, движущегося в жидкости со скоростью v, скорость трения можно считать равной ρv, где фактор ρ (для воды в качестве растворителя) порядка $2 \cdot 10^{-9}$, т. е. сила трения получается такой же, какую испытывает сфера радиуса 10^{-8} см, согласно формуле Стокса. С дру-

гой стороны, динамическая реакция, обусловленная ускорением, есть mdv/dt, где m — масса иона. Поэтому если рассмотреть ион в поле высокой частоты ω (число колебаний в 2π с), динамический коэффициент, который следует сравнить с ρ, есть $m\omega$. Чтобы этот коэффициент сделался равным ρ для иона с массой атома водорода ($1.64\cdot 10^{-24}$ г), частота должна была бы быть равной приблизительно $\omega = 10^{15}$, а для массы в 100 раз больше мы все еще получим $\omega = 10^{13}$. Это означает, что влияние массы, которое мы здесь рассматриваем, не станет важнее, чем влияние трения, за исключением инфракрасной области частот. Сомнительно, однако, что в этой области, например, для обычных водных растворов измерения коэффициента инфракрасного поглощения дали бы много сведений, поскольку будет существенным собственное поглощение в поле. По этой причине я стал искать эффект, который равен нулю, пока динамической реакцией ионов можно пренебречь, и который, таким образом, мог бы позволить сам по себе измерить эти реакции. Представим себе, что мы возбудим в растворе электролита ультразвуковые волны. Тогда если бы между ионами и растворителем существовали только силы трения, то не было бы разницы между скоростями ионов и скоростью окружающей жидкости. Раствор в этом случае будет вести себя как однородная жидкость. Если, однако, учесть динамические реакции, они будут разными для ионов различных масс. В результате, например, движение положительных ионов может отличаться от движения отрицательных ионов. Но это означает, что звуковая волна будет сопровождаться периодическим изменением плотности электрического заряда. По этой причине следует ожидать при прохождении звуковой волны появления разностей потенциалов с периодом звуковой волны между различными точками раствора электролита. Очевидно, если этот эффект можно почувствовать и измерить, можно прийти к определенным выводам относительно масс ионов и найти таким путем число молекул растворителя, связанных с ними.

II

Прежде всего надо понять, какой будет величина этого предполагаемого эффекта. Для этого проделан описанный ниже расчет. В нем не учтено притяжение между ионами. Я полагаю, что вполне допустимо подождать сначала экспериментального наблюдения этого явления. От учета взаимодействия между ионами не следует ожидать какого бы то ни было фундаментального изменения результатов, хотя абсолютная величина эффекта изменится, в особенности для более высоких концентраций.

Пусть раствор содержит в 1 см^3 $n_1, n_2, \ldots, n_i, \ldots$ ионов с зарядами $e_1, e_2, \ldots, e_i, \ldots$, коэффициентами трения $\rho_1, \rho_2, \ldots, \rho_i, \ldots$ и массами $m_1, m_2, \ldots, m_i, \ldots$ Если в некоторый момент t в некотором месте, которое мы будем характеризовать единственной переменной x (рассматривая только плоские волны, распространяющиеся в направлении x), скорость растворителя есть v_0, а скорости ионов $v_1, v_2, \ldots, v_i, \ldots$, мы получаем первую систему уравнений в виде

$$e_iX - \rho\,(v_i - v_0) = m_i\,(dv_i/dt). \qquad (1)$$

Их число совпадает с числом различных ионов в растворе. Они выражают тот факт, что в каждый момент полная сила, действующая на ион, равна его массе, умноженной на ускорение. Сила в левой части (1) состоит из двух частей. Одна из них, $e_i X$, обусловлена электрической компонентой сил X, которая в свою очередь обусловлена электрическими зарядами в растворе, если таковые имеются. Другая часть, $-\rho_i (v_i - v_0)$, есть сила трения, возникающая при наличии разности между скоростями иона и окружающей жидкости.

Вторая система, содержащая столько уравнений, сколько есть разных ионов в жидкости, представляет собой уравнения неразрывности. Каждое из них выражает тот факт, что увеличение числа ионов в некотором элементе объема может быть обусловлено только ионами, входящими в этот элемент через его поверхность:[1]

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(n_i v_i) = 0. \tag{2}$$

Обозначим число различных ионов через z. Мы имеем систему $2z$ уравнений для $2z + 1$ переменной, а именно z чисел $n_1, n_2, \ldots, n_i, \ldots$, z скоростей $v_1, v_2, \ldots, v_i, \ldots$ и одной дополнительной переменной — напряженности поля X. Дополнительным уравнением является уравнение Пуассона, которое имеет вид

$$D \frac{\partial X}{\partial x} = 4\pi \sum_j n_j e_j, \tag{3}$$

где D — диэлектрическая постоянная растворителя.

III

Чтобы решить эти уравнения для рассматриваемого случая, положим

$$v_0 = a_0 \exp[i(\omega t - kx)]. \tag{4}$$

Мы имеем

$$k = \omega/g = 2\pi/\Lambda, \tag{4a}$$

где g — скорость звуковых волн, а Λ — длина волны звука в жидкости.

Число ионов в 1 $см^3$ всегда будет очень близким к равновесному значению $\bar{n}_i$. Положим

$$n_i = \bar{n}_i + \nu_i \tag{5}$$

и будем искать ν_i в виде

$$\nu_i = \alpha_i \exp[i(\omega t - kx)], \tag{5a}$$

где α_i — неизвестные величины.

---

[1] Диффузию мы не рассматриваем. Для нашей задачи ее влиянием можно полностью пренебречь.

В то же время будем считать

$$X = A \exp\,[i\,(\omega t - kx)], \tag{6}$$

где A также неизвестно и подлежит определению.

С учетом двух обстоятельств — малости ν_i по сравнению с $\bar{n}_i$ и соотношения $\Sigma \bar{n}_j e_j = 0$ — мы получаем следующую систему уравнений:

$$\begin{gathered} e_i X - \rho_i\,(v_i - v_0) = m_i\,(\partial v_i/\partial t), \\ \partial \nu_i/\partial t + \bar{n}_i\,(\partial v_i/\partial x) = 0, \\ D\,(\partial X/\partial x) = 4\pi \sum_j \nu_j e_j. \end{gathered} \tag{7}$$

Здесь мы написали $\partial v_i/\partial t$ вместо dv_i/dt, что допустимо, коль скоро скорости считаются малыми.

С учетом наших специальных предположений относительно возмущения, обусловленного звуковой волной, уравнения (7) принимают вид

$$\begin{gathered} e_i A - \rho_i\,(a_i - a_0) = i\omega m_i a_i, \\ i\omega\alpha_i - ik\bar{n}_i a_i = 0, \\ -ikDA = 4\pi \sum_j e_j \alpha_j. \end{gathered} \tag{8}$$

Комбинируя два последних уравнения, мы находим

$$A = i\,(4\pi/D\omega) \sum_j \bar{n}_j e_j a_j. \tag{9}$$

Подставляя это значение A в первое уравнение, мы получаем следующий результат:

$$(\rho_i + i\omega m_i)\,a_i - i\,\frac{4\pi e_i}{D\omega} \sum_j \bar{n}_j e_j a_j = \rho_i a_0. \tag{10}$$

Это z уравнений для определения z величин $a_1, a_2, \ldots, a_i, \ldots$, пропорциональных величине a_0, характеризующей скорость растворителя.

Для всех практических целей достаточно дать приближенное решение этих уравнений, учитывая, что ωm_i будет всегда очень мало по сравнению с ρ_i.

Решение нулевого порядка получится, если вообще пренебречь ωm по сравнению с ρ. Умножим каждое из уравнений (10) на соответствующий множитель $\bar{n}_i e_i/\rho_i$ и просуммируем после этого все уравнения. В результате получим

$$\sum_j \bar{n}_j e_j a_j \left(1 - i\,\frac{4\pi}{D\omega} \sum \frac{\bar{n}_i e_i^2}{\rho_i}\right) = a_0 \sum n_i e_i = 0.$$

Отсюда видно, что в нулевом приближении $\sum_i \bar{n}_j e_j a_j = 0$. В силу (9) это означает, что $A = 0$, т. е. разность потенциалов вообще отсутствует.

Если же тем не менее они наблюдаются, это будет означать, что они обусловлены исключительно динамической реакцией ионов, мерой которой служат произведения ωm_i. Далее, в нулевом приближении, когда $A = 0$ и ωm пренебрегается, из первой строки (8) видно, что $a_i = a_0$. Переходя к следующему, первому приближению, мы положим

$$a_i = a_0 + \beta_i \tag{11}$$

и будем рассматривать β_i как малые величины, пренебрегая членами, содержащими их произведения на малые величины $\omega m_i/\rho_i$. Поделим каждое из уравнений (10) на соответствующее значение ρ_i и учтем правило составления первого приближения. Вместо (10) мы теперь получим уравнение

$$\beta_i - i\frac{4\pi}{D\omega}\frac{e_i}{\rho_i}\sum_j n_j e_j \beta_j = -i\frac{\omega m_i}{\rho_i}a_0. \tag{12}$$

Эта система уравнений позволяет сразу определить значение $\sum n_j e_j \beta_j$; мы имеем

$$\sum \bar{n}_j e_j \beta_j [1 - i(4\pi/D\omega)\sum(\bar{n}_i e_i^2/\rho_i)] = -i\omega \sum(\bar{n}_j e_j m_j/\rho_j)\, a_0. \tag{13}$$

Далее, согласно (9) и (11),

$$A = i(4\pi/D\omega)\sum \bar{n}_j e_j a_j = i(4\pi/D\omega)\sum \bar{n}_j e_j \beta_j. \tag{13a}$$

В этом приближении появляется электрическое поле, напряженность которого определяется выражением для A. Последнее мы получаем, комбинируя (13) и (13a):

$$\frac{A}{a_0} = \frac{4\pi}{D}\frac{\sum(\bar{n}_j e_j m_j/\rho_j)}{1 - i(4\pi/D\omega)\sum(\bar{n}_j e_j^2/\rho_j)}. \tag{14}$$

Сама напряженность поля, согласно (6), равна

$$X = A\exp[i(\omega t - kx)].$$

IV

Чтобы обсудить величину эффекта, вернемся к потенциалу Φ, через который напряженность X выражается по известной формуле $X = -\partial\Phi/\partial x$. Воспользовавшись соотношением (14), легко получаем для потенциала следующее выражение:

$$\Phi = g a_0 \frac{(4\pi/D\omega)\sum(\bar{n}_j e_j m_j/\rho_j)}{i + (4\pi/D\omega)\sum(\bar{n}_j e_j^2/\rho_j)}\exp[i(\omega t - kx)]. \tag{15}$$

Таким образом, мы приходим к следующему результату. Звуковая волна, распространяющаяся со скоростью g, в которой скорость среды колеблется между значениями $\pm a_0$, сопровождается волной потенциала,

распространяющейся с той же самой скоростью. При этом потенциал осциллирует между значениями $\pm\Phi_0$, где амплитуда Φ_0 дается выражением

$$\Phi_0 = ga_0 \frac{(4\pi/D\omega) \sum (\bar{n}_j e_j m_j/\rho_j)}{\{1+[(4\pi/D\omega) \sum (\bar{n}_j e_j^2/\rho_j)]^2\}^{1/2}}. \qquad (16)$$

В то же время между звуковой волной и волной потенциала имеется разность фаз, которую, впрочем, нам нет необходимости тут рассматривать.

Заметим, что величина $\sum (\bar{n}_j e_j^2/\rho_j)$ есть не что иное, как проводимость раствора в электростатических единицах. Мы будем обозначать ее через l. С помощью этого обозначения формула для Φ_0 приобретает более удобный вид

$$\Phi_0 = ga_0 \frac{\sum (\bar{n}_j e_j m_j/\rho_j)}{\sum (\bar{n}_j e_j^2/\rho_j)} \frac{4\pi l D\omega}{[1+(4\pi l/D\omega)^2]^{1/2}}. \qquad (16а)$$

Пусть теперь имеется раствор одной соли, содержащий $\bar{n}$ молекул в 1 см^3. Каждая из них расщепляется на $p_1, p_2, \ldots, p_i, \ldots$ различных ионов, валентности которых $\zeta_1, \zeta_2, \ldots, \zeta_i, \ldots$ Тогда мы имеем $\bar{n}_j = p_j \bar{n}$, $e_j = \zeta_j \varepsilon$, где ε — заряд электрона ($4.77 \cdot 10^{-10}$ электростатических единиц), а валентность ζ_j берется со своим знаком; $m_j = M_j m_H$, где M_j — молекулярный вес иона вместе со связанными с ним молекулами растворителя, а m_H — масса атома водорода, $1.64 \cdot 10^{-24}$ г. В этих обозначениях мы имеем

$$\Phi_0 = \frac{m_H}{\varepsilon} ga_0 \frac{\sum (p_j \zeta_j M_j/\rho_j)}{\sum (p_j \zeta^2/\rho_j)} \frac{4\pi l/D\omega}{[1+(4\pi l/D\omega)^2]^{1/2}}. \qquad (16б)$$

Рассмотрим в качестве примера 10^{-3}-нормальный раствор бинарной соли, такой как KCl или LiBr. Тогда l будет порядка 10^9 (если считать $\rho = 2 \cdot 10^{-9}$), и, считая $D = 80$, получаем, что отношение $4\pi l/D\omega$ станет равным единице для ω, приблизительно равного 10^8. Эта частота, грубо говоря, соответствует радиоволнам длиной 30 м, и при такой частоте последний множитель в соотношении (16б) оказывается равным $2^{-1/2}$. Если взять меньшую частоту (для рассмотренного в нашем примере раствора), то этот множитель будет ближе к единице. То же самое произойдет и при увеличении концентрации. Поэтому при оценке величины эффекта мы будем считать, что выражение $(4\pi l/D\omega)/[1+(4\pi l/D\omega)^2]^{1/2}$ может быть и будет сделано равным единице. Принимая обычные значения для m_H и ε и полагая $g = 1.4 \cdot 10^5$ см/с, мы видим, что первый множитель в (16б) равен $(m_H/\varepsilon)\, ga_0 = 4.8 \cdot 10^{-10} a_0$. Вводя этот множитель, мы можем выразить потенциал в электростатических единицах. Переходя к вольтам, получаем для порядка величины Φ_0 следующее значение:

$$\Phi_0 = 1.4 \cdot 10^{-7} a_0 \frac{\sum (p_j \zeta_j M_j/\rho_j)}{\sum (p_j \zeta_j^2/\rho_j)}. \qquad (17)$$

В нашем примере мы имели бы $p_1 = p_2 = 1$, $\zeta_1 = +1$, $\zeta_2 = -1$ и, таким образом, вместо (17)

$$\Phi_0 = 1.4 \cdot 10^{-7} a_0 \frac{M_1/\rho_1 - M_2/\rho_2}{1/\rho_1 + 1/\rho_2} \text{ В.} \tag{17а}$$

Очевидно, при $a_0 = 1$ см/с и при подходящем выборе солей осциллирующая часть потенциала может принимать значения 10^{-6} В, что легко наблюдать с помощью обычных методов усиления.

Вопрос, не является ли величина $a_0 = 1$ см/с слишком большой, остается открытым. Такая амплитуда скорости отвечает амплитуде давления, равной 1/7 атмосферы и плотности потока энергии в 1/200 Дж/см^2·с. Это значение не представляется невероятным, если думать о возбуждении звука колеблющимся кристаллом кварца; можно ожидать и еще бóльших значений.

Опыты по наблюдению обсуждаемого здесь эффекта ставятся; до сих пор не получено определенных результатов. Однако поскольку соображения, высказанные в этой статье, вероятно, представляют совершенно новый подход к проблеме сольватации, я полагаю, что можно представить их даже в настоящем неполном виде, чтобы присоединиться к поздравлениям по случаю рождения нового журнала.[a]

Статья 8

СКОРОСТИ РЕАКЦИЙ В ИОННЫХ РАСТВОРАХ

Поступила в редакцию
20 июля 1942 г.

Обычный способ дать ответ на вопрос, как влияют на скорости реакций электрические заряды, которые могут нести частицы, участвующие в реакции, был предложен Скэтчардом [1]. Он следовал выводу соотношения Бронштэда [2]—Бьеррума [3], данному Христиансеном [4]. С другой стороны, примененный Смолуховским [5] метод расчета скорости коагуляции коллоидальных суспензий (в области быстрой коагуляции) безусловно можно считать расчетом скоростей реакции в некотором частном случае. Фундаментальный вопрос, на который дает ответ рассмотрение Смолуховского, состоит в следующем: сколько раз в секунду одна частица, взвешенная в жидкости (из общего числа n), испытает удары со стороны других в результате броуновского движения? Смолуховский получает это число ν столкновений в секунду путем решения задачи о диффузии. В этой задаче рассматривается стационарная диффузия частиц в полость, окружающую рассматриваемую частицу. На границе полости концентрация считается равной нулю, а на больших расстояниях от границы она считается равной n — нормальной концентрации. Чтобы учесть броу-

новское движение центральной частицы, так же как и всех прочих, соответствующую постоянную диффузии нужно взять в 2 раза больше, чем обычная постоянная диффузии частиц, которые все рассматриваются как одинаковые сферы диаметра R. При таких обстоятельствах сама полость — тоже сфера радиуса R.

Таким путем получается результат

$$\nu = 8\pi\delta R n. \tag{1}$$

Если вычислить подвижность частиц с помощью закона Стокса для движения сферы в вязкой жидкости с вязкостью η, то их коэффициент трения ρ, определяемый как отношение приложенной силы и сообщенной скорости, оказывается равным

$$\rho = 3\pi\eta R. \tag{2}$$

В то же время соотношение Эйнштейна для интенсивности броуновского движения следующим образом выражает коэффициент диффузии δ через ρ:

$$\delta = kT/\rho, \tag{3}$$

где k — постоянная Больцмана, а T — абсолютная температура.

Комбинируя (2) и (3) с фундаментальным соотношением (1), мы получаем эквивалентное соотношение:

$$\nu = \frac{8kT}{3\eta} n. \tag{4}$$

Эта новая форма соотношения для ν показывает, что число столкновений в секунду не зависит от размера частиц, — результат странный, но хорошо известный в химии коллоидов.

Во многих случаях, например при расчете подвижности ионов или времени релаксации дипольных молекул, было показано, что применение соотношений Стокса для сферы к линейному или даже вращательному движению частиц молекулярного размера дает оценки, правильные по порядку величины. Поэтому для оценки частотного фактора в скоростях реакций в тех случаях, когда реакции происходят в жидкой фазе, представляется разумным воспользоваться соотношением (4) вместо привычной теории столкновений, применимой к молекулам только в газообразном состоянии.

Независимость от размера частицы имеет место только для сферических частиц одинакового размера. Если рассматривать столкновения между сферическими частицами разного размера, скажем, с диаметрами R_1 и R_2, рассуждения Смолуховского приводят к соотношению

$$\nu = \frac{1}{4}\left(2 + \frac{R_1}{R_2} + \frac{R_2}{R_1}\right) \frac{8kT}{3\eta} n. \tag{4'}$$

Однако влияние размера частицы не очень существенно. Например, если $R_1/R_2 = 3$, дополнительный множитель, который вводится соотношением (4′), по сравнению с (4) есть всего лишь 4/3.

Практический пример, на котором можно проверить справедливость соотношения (4), — это гашение флуоресценции, например, ионами иода в растворах флуоресцеина. Результаты такого сопоставления получаются в высшей степени удовлетворительными. В этой статье нас интересует влияние межмолекулярных сил взаимодействия на скорости реакций, особенно случай, когда преобладают дальнодействующие кулоновские силы взаимодействия зарядов, которые переносятся частицами. Если принять точку зрения Смолуховского относительно эквивалентности задач о диффузии и о столкновениях, его метод легко обобщить для учета влияния потенциальной энергии U, зависящей от расстояния между центрами частиц сферической формы. Для частиц с диаметрами R_1 и R_2 окончательный результат имеет вид [1]

$$\nu = \frac{R_1 + R_2}{2R_1R_2 \int\limits_{(R_1+R_2)/2}^{\infty} \exp(U/kT)\frac{dr}{r^2}} \frac{8kT}{3\eta} n. \tag{5}$$

В частном случае, когда $U = 0$, (5) переходит в (4′).

Предположим теперь, что единственная сила, которую надо учитывать, — это кулоновская сила между двумя частицами с зарядами $z_1\varepsilon$ и $z_2\varepsilon$ в среде с диэлектрической постоянной D. В этом случае

$$U = \frac{z_1z_2\varepsilon^2}{D}\frac{1}{r},$$

интеграл в (5) можно взять, и результат имеет вид

$$\nu = f\frac{1}{4}\left(2 + \frac{R_1}{R_2} + \frac{R_2}{R_1}\right)\frac{8kT}{4\eta} n. \tag{6}$$

Это старый результат (4′), за исключением поправочного множителя

$$f = \frac{z_1z_2\varepsilon^2}{DkT}\frac{2}{R_1+R_2}\left[\exp\left(\frac{z_1z_2\varepsilon^2}{DkT}\frac{2}{R_1+R_2}\right) - 1\right]^{-1}. \tag{6′}$$

Величина $z_1z_2\varepsilon^2/DkT$ имеет размерность длины, а ее абсолютное значение представляет расстояние, на котором два заряда с положительными валентностями z_1 и z_2 имеют потенциальную энергию, равную тепловой энергии kT. Следовательно, характеристическая величина $2z_1z_2\varepsilon^2/DkT(R_1 + R_2)$ представляет собой отношение этой длины к расстоянию между центрами частиц, находящихся в контакте. Для двух одновалентных ионов в воде при комнатной температуре характеристическое равновесное расстояние $z_1z_2\varepsilon^2/DkT$ есть 7 Å. Следовательно, для молекул среднего

[1] Детали вывода даны в приложении.

размера этот эффект играет важную роль и обусловливает уменьшение числа столкновений, если числа z_1 и z_2 оба положительны или отрицательны, т. е. если частицы взаимно отталкиваются.

Предположение, что кулоновские силы между двумя рассматриваемыми частицами — единственное взаимодействие, которое надо учитывать, справедливо только в предельном случае очень разбавленных растворов. При увеличении концентрации начинает сказываться влияние экранирования, играющее важную роль в теории сильных электролитов. Оно уменьшает радиус действия сил и, таким образом, понижает их воздействие на частотный фактор скоростей реакции.

Как и ранее, расчет основан на формуле (5), нужно только решить, какое принять выражение для потенциальной энергии U как функции расстояния r. Определив обратную толщину ионного слоя $\varkappa$ по теории сильных электролитов

$$\varkappa^2 = \frac{4\pi\varepsilon}{DkT} \sum n_i z_i^2, \tag{7}$$

мы можем представить потенциальную энергию в виде

$$U = \frac{1}{2}\left[\frac{\exp(\varkappa R_2/2)}{1+\varkappa R_1/2} + \frac{\exp(\varkappa R_1/2)}{1+\varkappa R_2/2}\right] \frac{z_1 z_2 \varepsilon^2}{DkT} \frac{e^{-\varkappa r}}{r}, \tag{8}$$

по крайней мере на больших расстояниях r. Поскольку главное воздействие концентрации и происходит на больших расстояниях, где обычное убывание потенциала как $1/r$ существенно изменяется экспоненциальным множителем $\exp(-\varkappa r)$, следует ожидать, что использование приближенного выражения (8) для энергии будет допустимо для расчета влияния концентрации, по крайней мере при малых концентрациях, которым, согласно (7), соответствуют малые значения $\varkappa$.

Интеграл в (5) теперь сложнее и не выражается в виде простой функции. Похожий интеграл фигурирует в теории влияния сильных электролитов на поверхностное натяжение. Для нашей непосредственной задачи может оказаться достаточным привести результат для предельного случая малых $\varkappa$.

В этом случае число столкновений ν в секунду можно опять выразить соотношением типа (6), в котором, однако, нужно заменить фактор f другой функцией f^*. Если ввести равновесное расстояние l, положив

$$z_1 z_2 \varepsilon^2/DkT = l, \tag{9}$$

и, кроме того, толщину ионного слоя

$$\lambda = 1/\varkappa, \tag{10}$$

введенный выше поправочный множитель (6′) есть

$$f = \frac{2l}{R_1+R_2}\left[\exp\left(\frac{2l}{R_1+R_2}\right) - 1\right]^{-1}. \tag{11}$$

Новый поправочный множитель f^* имеет вид

$$f^* = \gamma \frac{2l}{R_1 + R_2} \exp\left(\gamma \frac{l}{\lambda}\right) \left[\exp\left(\gamma \frac{2l}{R_1 + R_2}\right) - 1\right]^{-1}, \tag{12}$$

где

$$\gamma = \frac{1}{2}\left[\frac{\exp(R_1/2\lambda)}{1 + R_1/2\lambda} + \frac{\exp(R_2/2\lambda)}{1 + R_2/2\lambda}\right]. \tag{12'}$$

В пределе очень малых концентраций (λ стремится к бесконечности) γ становится равным единице и f^* совпадает с f.

Наконец, f^* можно разложить по степеням $\varkappa$ или $1/\lambda$. Если это сделать и ограничиться членом, пропорциональным первой степени $\varkappa$, результат можно выразить в следующем простом виде:

$$f^*/f = 1 + \varkappa l = 1 + l/\lambda, \tag{13}$$

поскольку отличие γ от единицы — второго порядка по $\varkappa$. Полученные здесь результаты очень похожи на опубликованные в литературе. Сравнение проще всего произвести, обратившись к книге Глосстона, Лейдлера и Эйринга [6, с. 423 и след.].

Что касается деталей, имеется существенная разница в отношении, например, абсолютных значений констант скоростей. Основное преимущество такого подхода, видимо, заключается в том, что он преобразует физическую картину происходящих процессов в соответствующие формулы непосредственным образом.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Пусть ρ_1 и ρ_2 — коэффициенты трения для двух сортов частиц с диаметрами R_1 и R_2, которые мы рассматриваем. Тогда уравнение диффузии принимает вид

$$\frac{I}{4\pi r^2} = -(\delta_1 + \delta_2)\frac{dn}{dr} - \left(\frac{1}{\rho_1} + \frac{2}{\rho_2}\right)\frac{dU}{dr} n.$$

Здесь δ_1 и δ_2 — постоянные диффузии, а I — плотность потока, т. е. число частиц, проходящих через один квадратный сантиметр в одну секунду под действием комбинированного эффекта установления градиента концентрации и сил взаимодействия между частицами. Согласно теореме Эйнштейна, δ_1 и δ_2 можно заменить выражениями kT/ρ_1 и kT/ρ_2. Общее решение этого уравнения есть

$$n = -\frac{I}{4\pi kT} \frac{\exp(-U/kT)}{1/\rho_1 + 1/\rho_2} \int^{r} \exp(U/kT) \frac{dr}{r^2}.$$

Чтобы удовлетворить условию $n = 0$ на границе центральной сферы радиуса $(R_1 + R_2)/2$, нижний предел интеграла надо положить равным $r = (R_1 + R_2)/2$. С другой стороны, чтобы при $r = \infty$ концентрация стала

равной средней концентрации, которую мы здесь обозначим n_0, должно выполняться условие

$$n_0 = -\frac{1}{4\pi kT}\,\frac{1}{1/\rho_1 + 1/\rho_2}\int\limits_{(R_1+R_2)/2}^{\infty} \exp\left(\frac{U}{kT}\right)\frac{dr}{r^2},$$

поскольку энергетическая функция U нормирована так, что она обращается в нуль на бесконечном расстоянии. Применение закона Стокса означает замену ρ_1 и ρ_2 на $3\pi\eta R_1$ и $3\pi\eta R_2$ соответственно. А поскольку полный ток I совпадает с числом столкновений ν, так, как оно определено в тексте, наш результат совпадает с (5).

Литература

1. *Scatchard G.*, J. Amer. Chem. Soc., 1930, **52**, 52; Chem. Rev., 1931, **10**, 229.
2. *Bronsted J. N.*, Ztschr. phys. Chem., 1922, **102**, 109; 1925, **115**, 337.
3. *Bjerrum N.*, Ztschr. phys. Chem., 1924, **108**, 82.
4. *Christiansen J. A.*, Ztschr. phys. Chem., 1924, **113**, 35.
5. *Smoluchowski M.*, Phys. Ztschr., 1916, **17**, 557, 585; Ztschr. phys. Chem., 1917, **92**, 129.
6. *Glasstone S.*, *Laidler K. J.*, *Eyring H.* Theory of rate processes. 2 ed. New York, 1941.

IV. РАССЕЯНИЕ СВЕТА

Статья 1

О РАССЕЯНИИ СВЕТА УЛЬТРАЗВУКОВЫМИ ВОЛНАМИ

(Совместно с Ф. У. Сирсом)

Поступила в редакцию
23 апреля 1932 г.

1. Введение. В статье, опубликованной в 1922 г., Леон Бриллюэн [1] рассматривал задачу о рассеянии света. В соответствии с тем фактом, что для низких температур эйнштейновскую теорию удельной теплоемкости следует заменить теорией Дебая, Бриллюэн представляет тепловые флуктуации плотности в теле как суперпозицию звуковых волн. Эти флуктуации в его теории, так же как и в предыдущей теории Эйнштейна [2], ответственны за рассеяние. Свои теоретические результаты он пытается применить к рассеянию рентгеновских лучей. Теперь мы знаем, что такой подход далек от правильного, поскольку для таких коротких волн изменения электронной плотности, обусловленные атомной или молекулярной структурой, гораздо важнее тепловых флуктуаций. Однако анализ Бриллюэна приводит к некоторым замечательным результатам для световых волн с длинами волн гораздо больше молекулярных расстояний. Эти результаты можно сформулировать следующим образом. Пусть первичная световая волна распространяется, как показано на рис. 1, в направлении вектора $\mathbf{S}_0$ единичной длины. Пусть некоторая часть рассеянного света наблюдается в другом направлении, характеризуемом единичным вектором $\mathbf{S}$. Тогда, во-первых, из звуковых волн, распространяющихся во всех возможных направлениях, для рассеяния играют роль только те, которые распространяются в направлении вектора $\mathbf{s} = \mathbf{S} - \mathbf{S}_0$ или же в противоположном направлении. Эту мысль можно выразить и иначе, сказав, что плоскости звуковых волн должны быть расположены так, что рассеянный свет можно рассматривать как отраженный оптически от этих плоскостей. Но есть и второе ограничение. Из всех звуковых волн, распространяющихся в направлении $\pm\mathbf{s}$, эффективны только те, что имеют определенную длину волны Λ. Эта длина волны есть $\Lambda = \lambda/s$, где λ — длина волны света, а s — длина вектора $\mathbf{s}$, равная $2 \sin \theta/2$, где θ — угол между первичным и вторичным лучами. Это последнее условие можно сформулировать, отметив, что последовательные плоскости максимальной плотности в звуковой волне должны находиться друг от друга на расстоянии Λ, таком, чтобы выполнялось известное соотношение Брэгга. В этом случае у световых лучей, отраженных последовательными плоскостями, будет разность пути, равная одной длине волны (света),

и, следовательно, отражение получится сильным. Таким образом, у нас остались только две звуковые волны, распространяющиеся со скоростью звука q, одна в направлении s, а другая — в направлении — s. Согласно принципу Доплера, частота отраженного света должна измениться, и вместо первоначальной частоты v мы обнаружим в отраженном свете две частоты

$$v = v_0 [1 \pm 2n (q/c) \sin \theta/2],$$

где c — скорость света в вакууме, а n — коэффициент преломления среды.

Как сообщает Гросс [3], он сумел с помощью эшелона сфотографировать несколько новых компонент спектральных линий, созданных в про-

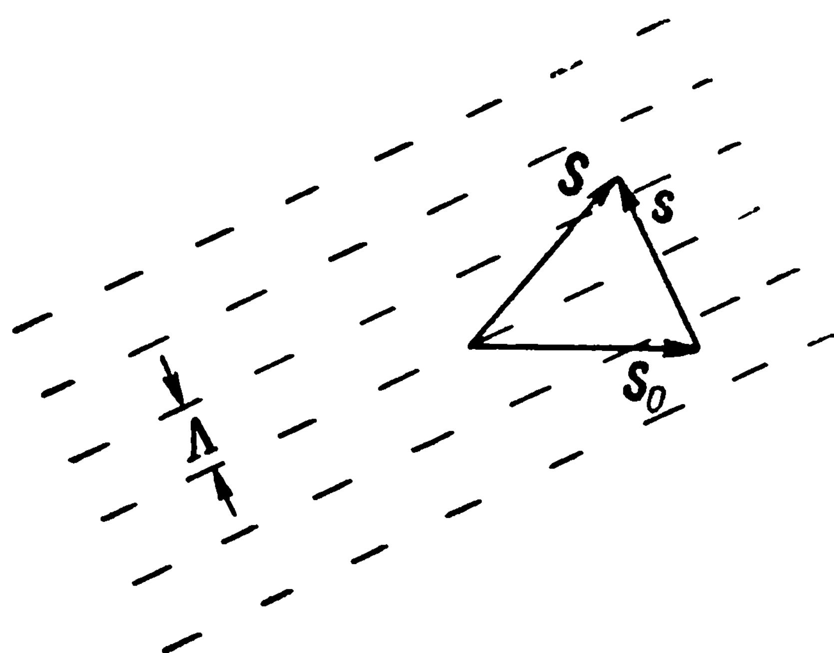


Рис. 1.

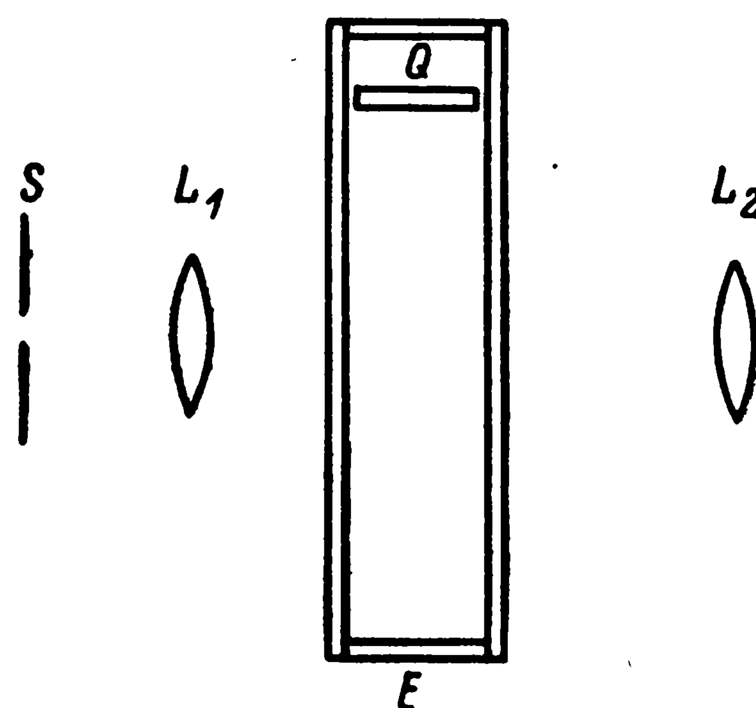


Рис. 2.

цессе рассеяния. Мейер и Рамм [4] опубликовали фактические фотографии этого явления. В отличие от результатов Гросса они сумели получить только две компоненты, по одной с каждой стороны от первичной линии, что соответствует теории. Сдвиг составляет приблизительно 0.06 Å, что совпадает удовлетворительным образом со значением, вычисленным по известным скоростям звука в исследовавшихся жидкостях. Кроме двух компонент, появляется и центральная линия с неизменной частотой v_0, которая может быть обусловлена частично неизбежными следами пыли в жидкости, а частично тепловыми флуктуациями коэффициента преломления в результате вращения молекул — эффектом, который не рассматривался при выводе теории Бриллюэна.

2. Эксперименты. Бриллюэн [1] упоминает о возможности экспериментальной проверки своих расчетов с помощью упругих волн, созданных в жидкости кварцевым кристаллом, возбужденным высокочастотным осциллятором. Нам пришла мысль, что было бы интересно попробовать рассеять свет такими «искусственно созданными» звуковыми волнами. Эксперимент был поставлен следующим образом. В кювету прямоугольного сечения (рис. 2), наполненную жидкостью (бензол, четыреххлористый углерод и т. п.), погружался кварцевый кристалл Q. Провода, которые вели к посеребренным граням этого кристалла, можно было присоединить к источнику радиочастотных колебаний. Таким путем

в кристалле создавались колебания. Они возбуждали ультразвуковые волны, распространявшиеся в жидкости в направлении QE. Перпендикулярно этому направлению из щели S через линзу L_1 в жидкость проходил параллельный луч света. Параллельные лучи, рассеянные освещенной частью жидкости, фокусировались линзой L_2. Как только кристалл оказывался связанным с источником колебаний, справа и слева от центрального изображения щели появлялись спектры различного порядка, подобные спектрам от обычных дифракционных решеток. Число порядков, которые удавалось наблюдать, зависело от интенсивности колебаний. Расстояние между ними зависело только от частоты и возрастало с ростом частоты колебаний.

Как и в обычных спектрах от дифракционных решеток, меньше всего отклонялись голубые лучи, а больше всего — красные. Со ртутной лампой в качестве источника различные линии ртути можно наблюдать в каждом порядке. При достаточно большой интенсивности колебаний справа и слева наблюдалось более десяти спектров. Чтобы выяснить, хорошо ли распространяются ультразвуковые волны в твердом теле, в жидкость погружался стеклянный блок, сечение которого равно сечению кюветы. Свет, проходивший через жидкость перед блоком и позади него, обнаруживал спектры, о которых говорилось выше. Но свет, прошедший через сам блок, создавал только изображение центральной щели. Можно, однако, быть уверенным, что при большей интенсивности звука этот эффект можно будет увидеть и в твердом теле. Не заметно ощутимого уменьшения числа порядков при прохождении света на разных расстояниях от кристалла для таких жидкостей, как бензол или четыреххлористый углерод. Однако для глицерина этот эффект весьма выражен, что несомненно обусловлено высокой вязкостью этой жидкости.

Сосредоточив внимание на одном из спектров, предпочтительно более высокого порядка, можно заметить, что он приобретает максимальную интенсивность, если повернуть кювету на малый угол, так что первичные лучи уже более не будут параллельны плоскостям ультразвуковых волн. Чтобы получить максимальную интенсивность при разных порядках, требуется по-разному установить кювету. Если же ее поворачивать непрерывно в одном направлении, начиная из положения, которое дает максимальную интенсивность для одного из порядков, интенсивность монотонно убывает, проходит через нуль, возрастает до значения, гораздо меньшего, чем первый максимум, снова убывает до нуля и далее продолжает осциллировать, проходя через все меньшие максимумы. Такая же последовательность событий происходит и в том случае, если поворачивать кювету в противоположном направлении. Чтобы наблюдать это явление, нужно тщательно следить за дифракционной картиной. Одно обстоятельство, однако, видно с первого взгляда — это тот факт, что число порядков, которые видны справа и слева от центрального изображения, различно, за исключением случая, когда первичные лучи распространяются в точности параллельно плоскостям ультразвуковых волн. Поворот кюветы непрерывно изменяет число порядков справа и слева таким же образом, какой был ранее описан для интенсивности.

Весь эффект получается довольно ярким, и его легко спроецировать на экран и сделать видимым аудитории. На рис. 3 приводится фотография эффекта, полученная при прохождении монохроматического света с длиной волны $\lambda = 5461$ Å через толуол для случая, когда частота ультразвуковых волн равнялась $5.7 \cdot 10^6$.

3. Интерпретация. Первая попытка объяснения заключается в том, что первичный луч, проходя через жидкость, должен вследствие обусловленного ультразвуковой волной периодического изменения плотности приобрести разность фаз периодической природы. Свет, выходящий из дифракционной решетки, таким образом созданной в жидкости, обнаруживает интерференционную картину того же самого общего вида, что и от обычной дифракционной решетки. То обстоятельство, что ультразвуковые волны — не стоячие, не создает разницы.

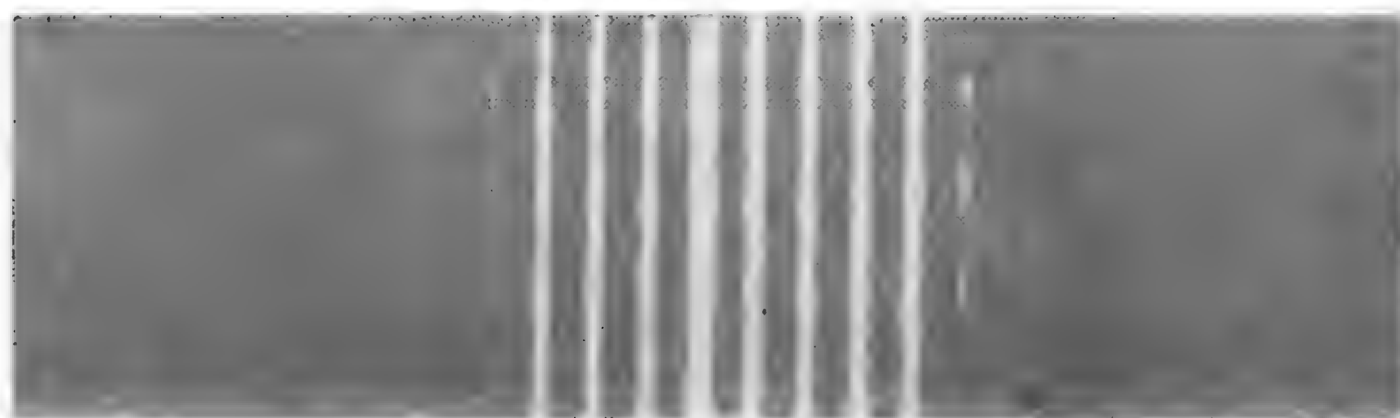


Рис. 3.

Однако, как показывает более детальный анализ, это не объясняет наблюдаемого распределения интенсивности в разных порядках. В связи с этим была развита теория, основанная на предположении об объемном рассеянии, когда каждый объем жидкости дает вклад в полное рассеяние в соответствии с уравнениями Максвелла. Как кажется на первый взгляд, таким путем, следуя теории Бриллюэна, можно ожидать наличия одного отражения под определенным углом относительно направления падения первичного луча и еще одного отражения по другую сторону — под тем же самым углом, но с противоположным знаком. Более того, свет, распространяющийся параллельно плоскостям ультразвуковых волн, не должен вообще обнаруживать эффекта. Эти результаты, очевидно, не соответствуют данным опыта. Учитывая, однако, что размеры освещенного объема жидкости конечны, легко показать, что в нашем случае угол брэгговского отражения четко не определен и рассеяние происходит в довольно заметном интервале углов. Пусть l — длина пути света в жидкости, Λ — длина волны ультразвука, λ — длина волны света. Тогда в задаче играют роль две величины — отношения l/Λ и Λ/λ. Только если l/Λ велико по сравнению с Λ/λ, угол Брэгга четко определен. При частоте 10^7 Гц Λ — около 0.1 мм, l — порядка 10 мм, а λ — около $0.5 \cdot 10^{-3}$ мм. В этом случае, следовательно, $l/\Lambda = 100$ и $\Lambda/\lambda = 200$, отношение этих двух величин равно 1/2 и не может считаться большим. Детальный анализ показывает, что в таком случае отражение имеет место в интервале углов слева и справа

от критического угла, который определяется из условий брэгговского отражения. Более того, изменения интенсивности, предсказываемые теорией при непрерывном изменении угла, оказываются в точности такими же, как следует из весьма своеобразных экспериментальных результатов.

Однако у нас все же остается другая трудность. Теория предсказывает только спектр первого порядка справа и первого порядка слева. Но пока при построении теории считалось, что изменение коэффициента преломления имеет чисто синусоидальный характер. Если это не так, можно рассматривать звуковое возмущение как наложение изменений с частотами v, $2v$, $3v$ и т. д. и соответственно с длинами волн Λ, $\Lambda/2$, $\Lambda/3$ и т. д., если в рассматриваемой частотной области отсутствует выраженная дисперсия скорости звука. Таким образом, наличие спектров высшего порядка обусловлено отклонением от синусоидального характера. Это отклонение может быть обусловлено несинусоидальным характером колебаний кристалла, хотя высшие гармоники могут быть созданы и самим рассеянием, если интенсивность ультразвуковых волн достаточно велика. Это согласуется с тем фактом, что высшие порядки пропадают при уменьшении интенсивности колебаний. Приняв эту теорию, мы приходим к выводу, что измерение угла θ различных порядков ρ по отношению к центральному изображению позволяет измерить длину волны ультразвука по отношению к длине световой волны. В самом деле, для обычной решетки

$$\sin \theta_\rho = \rho\lambda/\Lambda.$$

Частота легко определяется обычным волномером, и мы получаем очень простой метод определения скорости звука.

Вещество	Скорость, м/с (расчет)	Частота, Гц	Скорость, м/с (эксперимент)	Частота, Гц	Скорость, м/с (эксперимент)
Толуол	1290	$1.7\cdot 10^6$	1330	$16.5\cdot 10^6$	1310
Четыреххлористый углерод	920	$1.7\cdot 10^6$	940	$16.5\cdot 10^6$	930

В таблице приводятся данные некоторых предварительных измерений, предпринятых с помощью очень простого спектрометра, вместе со значениями, вычисленнными по плотности и адиабатической сжимаемости.

До настоящего времени не было никаких наблюдений изменения скорости с частотой. Если оно существует, более тщательное измерение углов для различных порядков должно его обнаружить. Например, одновременное измерение 10 существующих порядков должно нам дать интервал частот от v до $10v$.

Литература

1. *Brilloin L.*, Ann. Physik, 1922, **17**, 88.
2. *Einstein A.*, Ann. Physik, 1910, **33**, 1275.
3. *Gross E.*, Ztschr. Physik, 1930, **63**, 685; Naturwiss., 1930, **18**, 718; Nature, 1930, **126**, 201, 400, 603.
4. *Meyer E. N. L.*, *Ramm W.*, Phys. Ztschr., 1933, **33**, 270.

Статья 2

РАССЕЯНИЕ СВЕТА ЗВУКОВЫМИ ВОЛНАМИ

Поступила в редакцию
6 октября 1932 г.

§ 1. Введение

Некоторое время тому назад мы вместе с Ф. У. Сирсом сумели показать, что жидкость, через которую распространяются высокочастотные звуковые волны, сильно рассеивает проходящий через нее свет. Более того, здесь наблюдаются интерференционные явления, совершенно аналогичные тем, которые происходят с обычными штриховыми дифракционными решетками, и длина звуковой волны в жидкости играет ту же роль, что и постоянная решетки в штриховой дифракционной решетке [1].[1] В моей статье, написанной совместно с Сирсом, уже было показано, что удовлетворительную теорию явления можно построить только в том случае, если этот эффект рассматривать как объемный, куда каждый освещенный элемент объема жидкости дает свой собственный вклад. Но даже и таким путем не удается объяснить все детали, по крайней мере пока возмущение световых волн звуковыми считать малой величиной первого порядка. В действительности опыты свидетельствуют, что даже звуковые волны относительно малой амплитуды оказывают очень большое влияние на распространение света. Представляется поэтому, что полная теория, основанная на расчете этих возмущений в первом порядке, не может считаться удовлетворительной, и приходится пользоваться лучшими приближениями. Практическим следствием большой величины этого воздействия является большая интенсивность света в интерференционных явлениях, которые легко показать перед большой аудиторией с помощью проектора.

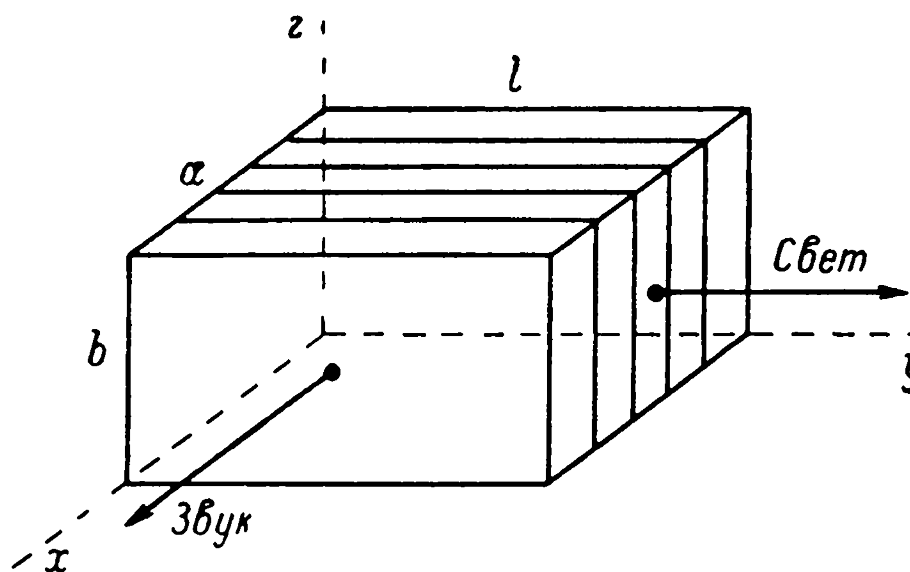
Ниже я дам сводку результатов, которые дает теория этого явления, — во-первых, для того, чтобы дать возможность оценить интенсивность рассеянного света и одновременно подтвердить теоретически данные о величине упомянутого воздействия, а, во-вторых, в связи с инте-

---

[1] То же самое наблюдение было сделано независимо от нас и почти одновременно в работе [2].

ресными вопросами скорее математического характера, вскрывающими необходимость пользоваться высшими приближениями.

Для анализа интерференции рассмотрим следующую ситуацию (см. рисунок). Звуковая волна распространяется в направлении x через канал прямоугольного сечения с размерами a и l. Параллельный луч света прямоугольного сечения с размерами a и b падает перпендикулярно или почти перпендикулярно направлению распространения звука. Мы будем считать, что, пройдя через освещенный параллелепипед, параллельный световой луч собирается линзой и проектируется на экран. Нас интересует распределение света по поверхности экрана. Этот вопрос можно рассмотреть обычным образом, поместив точку наблюдения на очень большое расстояние R от освещенного параллелепипеда и рассмотрев распределение света на сфере радиуса R.



§ 2. Основные принципы расчета рассеянного поля

Будем считать, что в ограниченной области среды с диэлектрической постоянной ε имеются пространственные заряды плотности ρ и токи плотности $\mathfrak{J}$, изменяющиеся со временем. Мы хотим найти поля $\mathfrak{E}$ и $\mathfrak{H}$ в среде, наблюдаемые на большом расстоянии R от этой области.[2]

Уравнения Максвелла — Лоренца для полей имеют вид

$$\begin{gathered}\frac{1}{c}\dot{\mathfrak{H}} = -\operatorname{rot}\mathfrak{E}, \quad \operatorname{div}\mathfrak{H} = 0,\\ \frac{4\pi}{c}\mathfrak{J} + \frac{\varepsilon}{c}\dot{\mathfrak{E}} = \operatorname{rot}\mathfrak{H}, \quad \varepsilon\operatorname{div}\mathfrak{E} = 4\pi\rho.\end{gathered} \tag{1}$$

Как известно, поле зарядов ρ и токов $\mathfrak{J}$ проще всего получить с помощью скалярного потенциала V и векторного потенциала $\mathfrak{A}$, через которые поля $\mathfrak{E}$ и $\mathfrak{H}$ выражаются по формулам

$$\mathfrak{H} = \operatorname{rot}\mathfrak{A}, \quad \mathfrak{E} = -\frac{1}{c}\dot{\mathfrak{A}} - \operatorname{grad} V. \tag{2}$$

Если сделать добавочное допустимое предположение, что

$$\operatorname{div}\mathfrak{A} = -\frac{\varepsilon}{c}\dot{V},$$

[2] На опыте рассеянный луч выходит из жидкости в воздух. При обсуждении наблюдаемого угла рефракции интерференционных полос нужно, конечно, принять во внимание лучепреломление, имеющее место при выходе луча из жидкости.

то получатся известные уравнения для потенциалов

$$\begin{aligned} \Delta\mathfrak{A} - \frac{\varepsilon}{c^2}\ddot{\mathfrak{A}} &= -\frac{4\pi}{c}\mathfrak{J}, \\ \varepsilon\left(\Delta V - \frac{\varepsilon}{c^2}\ddot{V}\right) &= -4\pi\rho. \end{aligned} \tag{3}$$

Будем теперь считать, что все величины периодичны с частотой ω, и положим

$$\rho = \bar{\rho}e^{i\omega t}, \quad \mathfrak{J} = \bar{\mathfrak{J}}e^{i\omega t}, \quad \mathfrak{A} = \bar{\mathfrak{A}}e^{i\omega t} \tag{4}$$

и т. д. Как известно, из уравнений (3) следует, что

$$\bar{\mathfrak{A}} = \int \frac{1}{c}\bar{\mathfrak{J}}\frac{e^{-ikD}}{D}dv, \quad \bar{V} = \int \frac{1}{\varepsilon}\bar{\rho}\frac{e^{-ikD}}{D}dv. \tag{5}$$

Здесь dv — элемент объема в той области, где имеются токи и заряды, а D — расстояние до этого элемента от точки наблюдения. Возьмем точку наблюдения так далеко от той части пространства, где возбуждается электромагнитное поле, что неважно, от какой точки пространства отсчитывается расстояние, и обозначим это расстояние через R. Далее, будем характеризовать направление R (т. е. направление наблюдения) единичным вектором $\mathfrak{S}$ в этом направлении. При таких условиях мы можем заменить выражения (5) для потенциалов следующими простыми формулами:

$$\begin{aligned} \mathfrak{A} &= \frac{e^{-ikR}}{R}\int \frac{1}{c}\mathfrak{J}e^{ik(\mathfrak{S}\mathfrak{v})}dv, \\ V &= \frac{e^{-ikR}}{R}\int \frac{1}{\varepsilon}\rho e^{ik(\mathfrak{S}\mathfrak{v})}dv. \end{aligned} \tag{5'}$$

В (5) и (5′) k есть сокращенное обозначение для

$$k = \frac{\omega}{c}\sqrt{\varepsilon}.$$

Далее скалярное произведение $\mathfrak{S}$ и $\mathfrak{v}$ будет обозначаться $(\mathfrak{S}\mathfrak{v})$, где $\mathfrak{v}$ — вектор, соединяющий начало координат (расположенное в области пространства, вызывающей рассеяние) с рассматриваемым элементом объема dv.

Взяв формулы (5′) в качестве исходных, мы вычислим теперь поля, выполняя дифференциальные операции по формулам (2). В результате мы получим

$$\begin{aligned} \mathfrak{E} &= -i\frac{\omega}{c^2}\frac{1}{R}e^{-ikR}\int\{\mathfrak{J} - (\mathfrak{S}\mathfrak{J})\mathfrak{S}\}e^{ik(\mathfrak{S}\mathfrak{v})}dv, \\ \mathfrak{H} &= -i\frac{\omega}{c^2}\sqrt{\varepsilon}\frac{1}{R}e^{-ikR}\int[\mathfrak{S}\times\mathfrak{J}]e^{ik(\mathfrak{S}\mathfrak{v})}dv. \end{aligned} \tag{6}$$

Таким образом, поле определяется пространственным распределением одних только плотностей тока и (как видно из вывода) это есть следствие всегда имеющего место уравнения неразрывности

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \mathfrak{J} = 0. \qquad (7)$$

Как явствует из формул (6), $\mathfrak{E}$ и $\mathfrak{H}$ перпендикулярны к R и друг к другу, а абсолютные значения их амплитуд относятся как $1/\sqrt{\varepsilon}$. Кроме того, поляризация рассеянного луча определяется тем обстоятельством, что, согласно (6), вклад в напряженность поля дает только компонента $\mathfrak{J}$, перпендикулярная $\mathfrak{S}$ (т. е. R).

§ 3. Поле, рассеянное звуковой волной

Если в жидкости распространяются звуковые волны, с ними связаны колебания плотности, которые в свою очередь вызывают вариации диэлектрической постоянной (или коэффициента преломления). Созданная таким образом оптическая неоднородность среды ответственна за рассеяние. То же самое предположил и Эйнштейн [3] при расчете рассеяния света невозмущенной жидкостью. Только в этом последнем случае колебания плотности возникают в результате теплового движения молекул. В связи с этим можно заметить, что в оригинальной теории Эйнштейна не принималось во внимание, что флуктуации в соседних элементах объема не вполне независимы друг от друга. На самом деле тепловое движение молекулы коррелирует с движением окружающих молекул. В случае твердого тела это обстоятельство было точно учтено П. Дебаем, который полностью описал движение молекулы в виде суперпозиции звуковых волн, распространяющихся по всему твердому телу. Эта черта была добавлена к эйнштейновской теории Л. Бриллюэном [4]. Результат состоял в том, что рассеянный свет теперь уже не мог иметь в точности ту же самую длину волны, что и падающий. Если падающий свет состоит из отдельной спектральной линии, рассеянный образует дублет.

Это подтвердили недавние исследования Гросса [5] и Мейера и Рамма [6]. Те же самые причины, которые приводят к закону для удельной теплоемкости при низких температурах, обусловливают здесь расщепление первоначальной спектральной линии.

Если рассеяние происходит не в твердом поле, а в жидкости, то, как показывает опыт, значительная часть света при рассеянии не изменяет длины волны. Таким образом, получается триплет. Расщепление показывает, что имеется сходство молекулярного движения в жидкости и в твердом теле (медленное поступательное движение, на которое накладываются колебания). Средняя линия триплета с неизменившейся длиной волны может получиться отчасти из-за различия в движении связанной в твердом теле молекулы и молекулы, перемещающейся по жидкости. Другая причина, о которой, как я считаю, надо помнить, — это то обстоятельство, что в жидкости могут возникать оптические неоднородности,

не сопровождающиеся изменениями плотности. Поскольку в общем случае каждая молекула с точки зрения своей рассеивательной способности представляется поляризационным эллипсоидом, одни только колебания их ориентации, меняющейся в жидкости от точки к точке, достаточны, чтобы обусловить квазикристаллические оптические характеристики, которые могут тоже вызвать рассеяние. Это явление также не учтено в теории Бриллюэна.[3]

В нашем случае можно полностью пренебречь тепловыми флуктуациями и считать, что единственная причина рассеяния — это искусственно возбужденные звуковые волны, которые существенно преобладают над всеми другими источниками изменения плотности.

Пусть диэлектрическая постоянная среды есть

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \varepsilon_1. \tag{8}$$

Здесь ε_1 — добавка, обусловленная колебаниями, созданными звуковой волной, так что это — малая величина, зависящая от координат и времени. Тогда полное электромагнитное поле $\mathfrak{E}$ и $\mathfrak{H}$ можно разделить на две части:

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{E}_0 + \mathfrak{E}_1, \quad \mathfrak{H} = \mathfrak{H}_0 + \mathfrak{H}_1. \tag{9}$$

Уравнения Максвелла—Лоренца можно записать в виде

$$\begin{gathered} \frac{1}{c}\dot{\mathfrak{H}} = -\operatorname{rot}\mathfrak{E}, \quad \operatorname{div}\mathfrak{H} = 0, \\ \frac{1}{c}\dot{\mathfrak{D}} = \operatorname{rot}\mathfrak{H}, \quad \operatorname{div}\mathfrak{D} = 0. \end{gathered} \tag{10}$$

Если ограничиться первым приближением и полагать, что $\mathfrak{E}_0$ и $\mathfrak{H}_0$ суть решения уравнений при $\varepsilon = \varepsilon_0$, то мы получаем следующие уравнения, определяющие рассеянное поле:

$$\begin{gathered} \frac{1}{c}\dot{\mathfrak{H}}_1 = -\operatorname{rot}\mathfrak{E}_1, \quad \operatorname{div}\mathfrak{H}_1 = 0, \\ \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_1\mathfrak{E}_0) + \frac{1}{c}\varepsilon_0\dot{\mathfrak{E}}_1 = \operatorname{rot}\mathfrak{H}_1, \\ \operatorname{div}(\varepsilon_1\mathfrak{E}_0) + \varepsilon_0\operatorname{div}\mathfrak{E}_1 = 0. \end{gathered} \tag{11}$$

Сравнивая (11) с общими соотношениями (1), мы сразу заключаем, что рассеянные поля $\mathfrak{E}_1$ и $\mathfrak{H}_1$ создаются током $\mathfrak{J}$ и плотностью ρ, которые равны

$$\mathfrak{J} = \frac{1}{4\pi}\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_1\mathfrak{E}_0), \quad \rho = -\frac{1}{4\pi}\operatorname{div}(\varepsilon_1\mathfrak{E}_0). \tag{12}$$

[3] В связи с этим можно заметить, что к рассеянию рентгеновских лучей применять результаты Бриллюэна, как это делалось в его работе, недопустимо. Играющие здесь существенную роль вариации оптических характеристик для таких коротких волн главным образом определяются электронной структурой молекул и не меняются заметным образом из-за молекулярного движения.

Легко проверить, что, как и должно быть, $\mathfrak{J}$ и ρ удовлетворяют уравнению неразрывности (7).

Выше (см. раздел 2) мы видели, как по любому распределению тока можно вычислить рассеянное поле. Нам остается только применить эти формулы к настоящему случаю.

Если частота звуковой волны Ω, а направление распространения характеризуется единичным вектором $\mathfrak{S}^*$, ε_1 можно представить в виде

$$\varepsilon_1 = \delta e^{i\Omega t} e^{-iK(\mathfrak{S}^*\mathfrak{v})}. \tag{13}$$

Здесь

$$K = \Omega/q, \tag{13'}$$

где q обозначает скорость распространения звуковых волн.

Первичные световые волны с векторной амплитудой $\mathfrak{P}$, частотой ω и направлением распространения, характеризуемым единичным вектором $\mathfrak{S}_0$, можно представить в виде

$$\mathfrak{E}_0 = \mathfrak{P} e^{i\omega t} e^{-ik(\mathfrak{S}_0\mathfrak{v})}, \tag{14}$$

где

$$k = \frac{\omega}{c}\sqrt{\varepsilon}. \tag{14'}$$

Если, как обычно, считать, что ε_1 и $\mathfrak{E}_0$ даются вещественными частями выражений (13) и (14), мы получим в соответствующих обозначениях

$$\varepsilon_1\mathfrak{E}_0 = \frac{1}{2}\delta\mathfrak{P}\{\exp[i(\omega+\Omega)t - i(k\mathfrak{S}_0 + K\mathfrak{S}^*, \mathfrak{v})] + \\ + \exp[i(\omega-\Omega)t - i(k\mathfrak{S}_0 - K\mathfrak{S}^*, \mathfrak{v})\}. \tag{15}$$

Из (12) получается выражение для тока $\mathfrak{J}$, состоящее из двух частей:

$$\mathfrak{J} = \mathfrak{J}' + \mathfrak{J}'', \tag{16}$$

где

$$\mathfrak{J}' = i\frac{\delta}{8\pi}(\omega+\Omega)\mathfrak{P}\exp[i(\omega+\Omega) - i(k\mathfrak{S}_0 + K\mathfrak{S}^*, \mathfrak{v}], \\ \mathfrak{J}'' = i\frac{\delta}{8\pi}(\omega-\Omega)\mathfrak{P}\exp[i(\omega-\Omega) - i(k\mathfrak{S}_0 - K\mathfrak{S}^*, \mathfrak{v}]. \tag{16'}$$

В этом месте первоначальная частота ω уже расщепляется в дублет $\omega \pm \Omega$.

Если электрическое поле рассеянной волны тоже разложить на соответствующие две части

$$\mathfrak{E}_1 = \mathfrak{E}_1' + \mathfrak{E}_1'' \tag{17}$$

и положить

$$\mathfrak{E}_1' = \overline{\mathfrak{E}}_1' e^{i(\omega+\Omega)t}, \quad \mathfrak{E}_1'' = \overline{\mathfrak{E}}_1'' e^{i(\varphi-\Omega)t}, \tag{17'}$$

то с помощью (6) мы получаем

$$\overline{\mathfrak{E}}_1' = \frac{\delta}{8\pi}\frac{\omega(\omega+\Omega)}{c^2}\frac{1}{R}e^{-ikR}\{\mathfrak{P}-\mathfrak{S}(\mathfrak{P}\mathfrak{S})\}\int e^{i(k\mathfrak{s}-K\mathfrak{S},\,\mathfrak{v})}dv,$$
$$\overline{\mathfrak{E}}_1'' = \frac{\delta}{8\pi}\frac{\omega(\omega-\Omega)}{c^2}\frac{1}{R}e^{-ikR}\{\mathfrak{P}-\mathfrak{S}(\mathfrak{P}\mathfrak{S})\}\int e^{i(k\mathfrak{s}-K\mathfrak{S},\,\mathfrak{v})}dv. \quad (18)$$

Вектор $\mathfrak{s}$ определяется с помощью соотношения

$$\mathfrak{s} = \mathfrak{S} - \mathfrak{S}_0. \quad (19)$$

Он представляет собой разность единичных векторов $\mathfrak{S}_0$ и $\mathfrak{S}$, направленных соответственно по рассеянному и первичному лучам. Легко найти, что длина этого вектора равна

$$|\mathfrak{s}| = s = 2\sin\frac{\vartheta}{2}, \quad (19')$$

где ϑ — угол между этими направлениями. Таким образом, рассеянное поле известно нам целиком.

В теории Бриллюэна, где рассматривается рассеяние тепловыми звуковыми волнами, фигурируют всевозможные направления их распространения $\mathfrak{S}^*$ и допусти́м широкий интервал частот. В этом случае требовалось только найти поля, просуммировав в (18) по всем таким звуковым волнам. При этом объем, по которому следовало интегрировать (18), можно было всегда считать очень большим по сравнению с длиной Λ звуковых волн. От этого предположения проистекало большое упрощение. Если, например, рассмотреть в (18) первую компоненту рассеянного поля, единственное значение напряженности поля, которое следует учесть, — это то, для которого выполняется следующее соотношение:[a]

$$k\mathfrak{s} - K\mathfrak{S}^* = 0. \quad (19'')$$

Только в этом случае экспоненциальная функция в подынтегральном выражении будет всюду равна единице. Во всех других случаях вклады от различных областей пространства попеременно положительны и отрицательны и они взаимно уничтожают друг друга. Геометрический смысл условия (19″) состоит в том, что свет, рассеянный в данном направлении ϑ, можно представлять себе отраженным звуковыми волнами оптически в обычном смысле слова в направлении, определенном законом отражения. Это условие позволяет также определить длину волны Λ этих волн по соотношению между абсолютными величинами волновых векторов

$$s = K/k = \lambda/\Lambda, \quad (20)$$

или, записывая это иначе,

$$2\Lambda\sin\frac{\vartheta}{2} = \lambda. \quad (20')$$

Это в точности условие Брэгга для случая, когда отражающие плоскости отстоят друг от друга на длину Λ. Единственное различие между этим

результатом и обычной формулой состоит в том, что в условии (20′) не фигурируют величины, кратные λ. Это означает, что от звуковых волн возможны только отражения первого порядка. Это есть следствие полностью гармонического распределения в пространстве колебаний плотности, вызывающих рассеяние.

Рассеянные световые волны, которые мы рассматриваем, имеют частоту $\omega+\Omega$ вместо ω, и из определений k и K вместе с формулой (20) мы имеем

$$\frac{\Omega}{\omega}=\frac{K}{k}\frac{q}{c/\sqrt{\varepsilon_0}}=2\frac{q}{c/\sqrt{\varepsilon_0}}\sin\frac{\vartheta}{2}.$$

Это значит, что вместо частоты первичного излучения ω мы будем наблюдать сдвинутую частоту

$$\omega\left(1+2\frac{q}{c/\sqrt{\varepsilon_0}}\sin\frac{\vartheta}{2}\right). \tag{21}$$

Таким образом, описание отражения света звуковыми волнами оказалось таким успешным, что оно включает даже эффект Доплера, обусловленный скоростью звука. Другая часть рассеянного поля имела бы частоту

$$\omega=\left(1-2\frac{q}{c/\sqrt{\varepsilon_0}}\sin\frac{\vartheta}{2}\right). \tag{21′}$$

Стало быть, из формул (21) и (21′) явствует, что обычное рассеяние должно привести к расщеплению первоначальной линии в дублет, что и указывал Бриллюэн.

Однако в случае, который мы хотим обсудить здесь, ситуация другая. Мы должны рассмотреть только единственную искусственно созданную звуковую волну. Если принять теорию Бриллюэна буквально, следует ожидать заметного рассеяния, только если свет падает на звуковые волны под в точности подходящим углом, вычисленным по формуле (20′). Но опыты показывают, что рассеяние имеет место, даже если это условие на угол не выполняется, и более того, рассеянный свет всегда наблюдается в конечном интервале углов, где присутствуют одновременно и максимумы, и минимумы интенсивности. Мы полагаем, что эти факты не противоречат основам предыдущих расчетов, но теперь неправильно считать рассеивающий объем таким большим, что интегралы в (18) могут иметь заметные значения только для $\mathfrak{s}$, определяемых формулой (19). В следующем параграфе мы хотим с помощью формул (18) для рассеянного поля объяснить с этой точки зрения наблюдаемые интерференционные явления.

§ 4. Теория наблюдаемой интерференции

Мы будем ссылаться на случай, изображенный на рисунке (и отвечающий экспериментальной ситуации), и сначала ограничимся рассмотрением половины рассеянного поля с частотой $\omega+\Omega$, которое дается величиной $\mathfrak{E}_1'$ в (18). Если для сокращения обозначить вектор $k\mathfrak{s}-K\mathfrak{S}^*$

через вектор $\mathfrak{v}$ с тремя компонентами, v_1, v_2, v_3, интеграл, фигурирующий в (18), имеет вид

$$\int \exp\,[i\,(k\mathfrak{s} - K\mathfrak{S}^*,\ \mathfrak{v})]\,dv = \int e^{i\,(v_1x+v_2y+v_3z)}\,dx\,dy\,dz. \tag{22}$$

Поскольку интегрирование производится по объему параллелепипеда с размерами a, l, b, интеграл равен

$$\int e^{i\,(v_1x+v_2y+v_3z)}\,dx\,dy\,dz = V\,\frac{\sin\frac{v_1a}{2}}{\frac{v_1a}{2}}\,\frac{\sin\frac{v_2l}{2}}{\frac{v_2l}{2}}\,\frac{\sin\frac{v_3b}{2}}{\frac{v_3b}{2}}, \tag{22'}$$

где $V = alb$ — освещенный объем.[4]

Для удобства обсуждения мы хотим сейчас рассмотреть частный случай, когда первичный свет распространяется в точности параллельно оси y. Компоненты вектора $\mathfrak{S}_0$ для этого случая суть 0, 1, 0. Направление наблюдения $\mathfrak{S}$ произвольно и будет характеризоваться направляющими косинусами α, β, γ. Тогда вектор $\mathfrak{s} = \mathfrak{S} - \mathfrak{S}_0$ будет иметь следующие три компоненты: α, $\beta - 1$, γ. Наконец, звуковые волны движутся в направлении оси x, так что три компоненты $\mathfrak{S}^*$ равны 1, 0, 0. Тогда вектор $\mathfrak{v} = k\mathfrak{s} - K\mathfrak{S}^*$, фигурирующий в интеграле, будет иметь три компоненты: $2\pi\,(\alpha/\lambda - 1/\Lambda)$, $2\pi\,(\beta - 1)/\lambda$, $2\pi\gamma/\lambda$, поскольку $k = 2\pi/\lambda$ и $K = 2\pi/\Lambda$, где λ и Λ обозначают соответственно длины волн света и звука. Если воспользоваться всеми этими результатами, поле $\mathfrak{E}_1'$ половины рассеянного излучения, полученное из формул (17′) и (18), дается следующим выражением:

$$\mathfrak{E}_1' = f'\,\{\mathfrak{P} - \mathfrak{S}\,(\mathfrak{P}\mathfrak{S})\}\,\exp\,\{i\,[(\omega + \Omega)\,t - kR]\}, \tag{23}$$

где

$$f' = \frac{\delta}{8\pi}\,\frac{\omega\,(\omega + \Omega)}{c^2}\,\frac{V}{R}\,\frac{\sin\,[\pi a\,(\alpha/\lambda - 1/\Lambda)]}{\pi a\,(\alpha/\lambda - 1/\Lambda)]}\,\frac{\sin\,[\pi l\,(\beta - 1)/\lambda]}{\pi l\,(\beta - 1)/\lambda}\,\frac{\sin\,(\pi b\gamma/\lambda)}{\pi b\gamma/\lambda}. \tag{23'}$$

Направление $\mathfrak{S}$ рассеянного излучения, которое нас интересует, лишь слегка отличается от направления распространения первичного излучения $\mathfrak{S}_0$. Следовательно, разностью между первичной амплитудой $\mathfrak{P}$ и проекцией $\mathfrak{P} - \mathfrak{S}\,(\mathfrak{S}\mathfrak{P})$ можно пренебречь, и мы можем сказать, не делая большой ошибки, что множитель f' просто представляет отношение амплитуд рассеянного и первичного поля.

Третий множитель в (23′) есть

$$\frac{\sin\,(\pi b\gamma/\lambda)}{\pi b\gamma/\lambda}.$$

Он равен единице для $\gamma = 0$, т. е. для всех точек в плоскости xy, и очень быстро убывает при удалении от этой плоскости из-за большого отноше-

[4] При вычислении интеграла начало координат принималось в центре параллелепипеда. Выбор начала не влияет на распределение интенсивности.

ния b/λ. По этой причине мы намереваемся остаться в данной плоскости и полагаем

$$\alpha = \sin\vartheta, \quad \beta = \cos\vartheta, \tag{24}$$

где ϑ обозначает угол между вторичным и первичным лучами. Следовательно, в плоскости xy мы можем представить f' в виде

$$f' = \frac{\delta}{8\pi}\frac{\omega(\omega+\Omega)}{c^2}\frac{V}{R}\frac{\sin\left[\pi\frac{a}{\lambda}\left(\sin\vartheta-\frac{\lambda}{\Lambda}\right)\right]\sin\left[\pi\frac{l}{\lambda}(1-\cos\vartheta)\right]}{\left[\pi\frac{a}{\lambda}\left(\sin\vartheta-\frac{\lambda}{\Lambda}\right)\right]\left[\pi\frac{l}{\lambda}(1-\cos\vartheta)\right]}. \tag{25}$$

Первый множитель в (25) принимает максимальное значение 1, когда

$$\sin\vartheta = \lambda/\Lambda. \tag{26}$$

Это такое направление, в котором наблюдается интерференционный максимум — единственно возможный главный максимум. По своему направлению этот максимум соответствует максимуму первого порядка штриховой решетки с постоянной решетки, равной Λ. В этом направлении мы получаем для f':

$$f' = \frac{\delta}{8\pi}\frac{\omega(\omega+\Omega)}{c^2}\frac{V}{R}\frac{\sin\left(\frac{\pi}{2}\frac{l/\Lambda}{\Lambda/\lambda}\right)}{\frac{\pi}{2}\frac{l/\Lambda}{\Lambda/\lambda}}. \tag{27}$$

Здесь мы учли, что в силу (26) угол ϑ мал, и потому мы можем заменить $\sin\vartheta$ на ϑ и $1-\cos\vartheta$ на $\vartheta^2/2$. Важным множителем в этом выражении является

$$\frac{\sin\left(\frac{\pi}{2}\frac{l/\Lambda}{\Lambda/\lambda}\right)}{\frac{\pi}{2}\frac{l/\Lambda}{\Lambda/\lambda}}.$$

Здесь l — длина пути света в жидкости, Λ — длина волны звуковых волн, а λ — длина волны световых волн. Если бы отношение l/Λ было велико по сравнению с Λ/λ, то написанное выше выражение было бы очень маленьким и интерференция первого порядка, когда $\sin\vartheta = \lambda/\Lambda$, была бы несущественной. На самом деле, однако, в опытах со звуковыми волнами, чьи длины волн порядка 0.1 мм, оба отношения почти равны и каждое составляет примерно 100. Следовательно, интенсивность интерференционного максимума велика, что и подтверждается опытом. Несмотря на это, нельзя сказать, что теория воспроизводит все, что наблюдается на опыте. А именно: виден не только первый порядок, а и высшие порядки, для которых $\sin\vartheta = n\lambda/\Lambda$ (n — целое число). Тогда возникает вопрос, откуда они берутся. Можно думать, что кристалл кварца, генерирующий звуковые волны, совершает не чистое гармоническое колебание. В этом случае каждый обертон создавал бы добавочную волну, длина которой равна доле Λ. Более вероятно, однако, что интерференционные максимумы

высшего порядка связаны с тем обстоятельством, что вариации коэффициента преломления, вызываемые на опыте звуковыми волнами большой интенсивности, столь значительны, что при расчете рассеянного поля оказывается недостаточным использованное нами здесь первое приближение. Мы могли бы вычислить высшие приближения. Однако можно сразу видеть без полного расчета, что с каждым следующим приближением появляются новые рассеянные поля с частотами $\omega + 2\Omega$, $\omega + 3\Omega$ и т. д. Их интерференционные максимумы дадут спектры второго, третьего и более высоких порядков. Единственное, что осталось показать, — это то, что оптические возмущения, обусловленные звуковыми волнами, и в самом деле неожиданно велики, так что с теоретической точки зрения все такие высшие приближения оказываются необходимыми.

Для этого недостаточно оценить порядок величины f' по формуле (27), поскольку этот амплитудный фактор измеряет только отношение амплитуд точно в интерференционном максимуме. Наоборот, следует просуммировать вблизи максимума интенсивность, рассеянную во всех направлениях, и только таким путем получается мера полной энергии, сконцентрированной в этом максимуме. Я ограничусь тем, что приведу результаты этого расчета. Если обозначить через W полную энергию, переносимую в единицу времени в направлении максимума первого порядка и непосредственно соседствующих с ним направлениях, а W_0 — полную световую энергию, входящую в параллелепипед в единицу времени, оказывается, что

$$\frac{W}{W_0} = \frac{\pi^2}{4}\frac{\delta^2}{\varepsilon_0^2}\frac{l^2}{\lambda^2}\frac{\sin^2\left(\frac{\pi}{2}\frac{l/\Lambda}{\Lambda/\lambda}\right)}{\left(\frac{\pi}{2}\frac{l/\Lambda}{\Lambda/\lambda}\right)^2}. \qquad (28)$$

Эта формула показывает, что если δ/ε_0 сделать равным λ/l, W/W_0 получилось бы порядка единицы. В этом случае формула предсказывает, что вся падающая энергия будет обнаружена в интерференционном максимуме. Отсюда видно, что эта формула использовалась далеко за пределами ее применимости, и здесь требуются дальнейшие приближения. Но λ/l порядка 10^{-4}, следовательно, для создания сильного оптического возмущения звуковым волнам достаточно вызвать изменение диэлектрической постоянной порядка 10^{-4}. Чтобы обеспечить относительное изменение диэлектрической постоянной 10^{-4}, требуется практически иметь давление приблизительно в 1 атм. Значит, звуковые волны с амплитудой давления в 1 атм надо считать очень сильными в указанном выше смысле. С другой стороны, энергия, переносимая такими волнами, не очень велика. Как легко подсчитать, они переносят около 1 Вт/см^2 энергии через единичную площадь в единицу времени. Эти численные результаты просто характеризуют порядки величины. В конкретных случаях, конечно, их надо уточнять для исследуемых жидкостей. Они достаточны, однако, чтобы показать, что влияние звуковых волн на распространение света безусловно велико, и они объясняют, почему интерференционные явления получаются такими сильными, что они легко видны при проектировании на экран.

Пока мы рассматривали только половину рассеянного поля. Другая половина с напряженностью поля $\mathfrak{E}_1''$ обусловливает интерференционный максимум по другую сторону от первичного луча, образующий с ним угол

$$\sin \vartheta = -\lambda/\Lambda.$$

Частоты рассеянного излучения равны $\omega \pm \Omega$, т. е. они отличаются от частоты первичного излучения ω. Пока опыты по наблюдению этих чрезвычайно малых изменений частоты не делались.

Беркли (Калифорния),
20 сентября 1932 г.

Литература

1. *Debye P.*, *Sears F. W.*, Proc. Nat. Acad. Washington, 1932, **18**, 409; доложено 23 апреля 1932 г. (*Статья 1 раздела IV*); *Debye P.*, Ber. Verh. Sächs. Akad. Wiss., Math. Kl., 1932, **84**, 125.
2. *Lucas R.*, *Biquard P.*, Compt. rend., 1932, **194**, 2132. (Séance du 6 mai 1932, publiée 13 juin 1932).
3. *Einstein A.*, Ann. Physik, 1910, **33**, 1275.
4. *Brillouin L.*, Ann. physique, 1922, **17**, 88.
5. *Gross E.*, Ztschr. Physik, 1930, **63**, 685; Naturwiss., 1930, **18**, 718; Nature, 1930, **126**, 201, 400, 603; 1932, **129**, 722.
6. *Meyer E. H. L.*, *Ramm W.*, Phys. Ztschr., 1932, **33**, 270.

Статья 3

РАССЕЯНИЕ СВЕТА В РАСТВОРАХ

Поступила в редакцию
6 ноября 1943 г.

Хорошо известно, что рассеяние света в растворах тем существеннее, чем меньше число самых малых частиц, на которые распадается определенное количество растворимого вещества в процессе растворения. С ростом интенсивности света опыты по наблюдению рассеяния становятся легче осуществимыми. Поэтому естественно применить методы оптического анализа для исследования растворов полимеров. Настоящая работа рассматривает некоторые выводы, которые можно получить в результате таких измерений.

Наш инструмент исследования, первичный световой луч, характеризуется своей длиной волны. Соответственно нам придется разделить свое обсуждение на две части. Первая будет относиться к малым частицам, вторая — к частицам, размер которых сравним с длиной волны или превышает его. Линию раздела можно провести для размеров частиц, составляющих 1/10 или 1/20 длины волны, что отвечает молекулярному весу где-то между 10 и 100 миллионами.

Рассматривая сначала малые частицы, можно сказать, что рассеянный свет в этом случае характеризуется двумя главными признаками. Если первичный пучок параллелен, то: а) интенсивность рассеяния назад и вперед одинакова и б) интенсивность рассеяния обратно пропорциональна четвертой степени длины волны (если не учитывать дополнительного малого влияния дисперсии). Таким образом, основное, что следует рассматривать, — это абсолютная интенсивность рассеяния, а не угловое распределение или зависимость от цвета первичного луча.

Простейший случай, который уже рассматривал лорд Рэлей, — это случай идеального газа малой плотности. Если газ содержит n молекул в 1 $см^3$, а поляризуемость молекулы есть α, то обусловленный рассеянием коэффициент экстинкции газа τ дается выражением

$$\tau = \frac{8\pi}{3}\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^4 n\alpha^2. \tag{1}$$

Коэффициент экстинкции определяется как относительное уменьшение интенсивности первичного луча на единичном расстоянии. λ — длина волны. Поляризуемость α — это дипольный момент, который индуцируется в молекуле электрическим полем единичной напряженности.

Нам с самого начала известно, что интенсивность рассеянного света пропорциональна n (размерность — $см^{-3}$) и второй степени α (размерность — $см^3$). Отсюда без дополнительных вычислений видно, что в выражении для коэффициента экстинкций (размерность которого — $см^{-1}$) требуется множитель, содержащий четвертую степень $1/\lambda$.

Формулу (1) иногда применяют для определения числа молекул в 1 $см^3$. Для этого нужно знать поляризуемость α. Эта величина связана с коэффициентом преломления μ соотношением

$$\mu - 1 = 2\pi n\alpha. \tag{2}$$

Исключая α из соотношений (1) и (2), мы получаем формулу

$$\tau = \frac{32\pi^3}{3}\frac{(\mu-1)^2}{\lambda^4}\frac{1}{n}. \tag{3}$$

Она позволяет определить n по данным двух опытов — одного по измерению коэффициента преломления, другого по измерению коэффициента экстинкции.

Рассмотрим далее случай жидкости. С самого начала ясно, что метод лорда Рэлея связан с некоторыми осложнениями. Мы хотим построить не только молекулярную теорию рассеяния, исходящую из оптических свойств отдельной молекулы, но также и другую теорию, которая позволит выразить коэффициент преломления среды через те же фундаментальные постоянные. Поскольку теперь молекулы расположены так близко друг к другу, обе теории получаются гораздо сложнее, чем раньше. В конечном счете нам придется опять исключить молекулярные константы, фигурирующие в обеих теориях, чтобы получить формулу, эквивалентную (3). Эйнштейн [1] показал, как можно избежать этих усложнений.

Он рассмотрел в качестве источника рассеяния локальные тепловые флуктуации плотности жидкости, которые делают среду оптически неоднородной. Их величину он определяет, сравнивая тепловую энергию kT (k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура) с работой, которую надо затратить, чтобы с помощью внешнего давления вызвать изменение плотности, и связывает эти две величины, используя больцмановское вероятностное истолкование энтропии. Таким образом, детальные молекулярные теории оказываются ненужными, и его результат для коэффициента экстинкции жидкости можно представить в виде

$$\tau = \frac{32\pi^3}{3}\frac{1}{\lambda^4}\frac{kT}{\varkappa}\left(\mu\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)^2, \tag{4}$$

где p — гидростатическое давление, а $\varkappa$ — сжимаемость. Для идеальных газов соотношение (4), разумеется, переходит в (3).

Следующий шаг приводит нас к растворам. Здесь возникает еще один источник нерегулярных тепловых изменений коэффициента преломления. Теперь приходится учитывать также и локальные изменения, обусловленные флуктуациями концентрации. В конце своей статьи Эйнштейн уже рассматривал флуктуации этого ряда в смесях. Их, однако, можно изучать и другим путем, подобно тому как рассматриваются флуктуации плотности с помощью осмотического давления, что лучше подходит для наших непосредственных целей. Вместо объема v и его изменений, концентрации c и ее изменений в теории фигурирует работа внешних сил по обратимому изменению концентрации (например, с помощью воображаемой полупроницаемой перегородки), которую нужно сравнить с тепловой энергией. В качестве промежуточного этапа при получении соотношения (4) интенсивность рассеянного света оказывается пропорциональной

$$\frac{kT}{\lambda^4}\left(v\frac{\partial\varepsilon}{\partial v}\right)^2\left(-v\frac{\partial p}{\partial v}\right)^{-1},$$

где p — гидростатическое давление, а диэлектрическую постоянную ε нужно к конце концов заменить на μ^2 — квадрат коэффициента преломления. Можно показать, что флуктуации концентрации приводят к рассеянию, интенсивность которого пропорциональна

$$\frac{kT}{\lambda^4}\left(c\frac{\partial\varepsilon}{\partial c}\right)^2\left(c\frac{\partial P}{\partial c}\right)^{-1},$$

где P — осмотическое давление.

Во всех случаях растворов, которые приходится рассматривать для наших целей, разность коэффициентов преломления раствора и растворителя пропорциональна концентрации. Принимая это во внимание, получаем следующее выражение для коэффициента экстинкции, обусловленного флуктуациями концентрации:

$$\tau = \frac{32\pi^3}{3}\frac{\mu_0^2(\mu-\mu_0)^2}{\lambda^4}\frac{1}{c\dfrac{\partial}{\partial c}\left(\dfrac{P}{kT}\right)}, \tag{5}$$

где μ_0 — коэффициент преломления растворителя, а μ — коэффициент преломления раствора.

Из соотношения (5) сразу следует, что $\partial P/\partial c$ пропорционально c/i, где i — интенсивность рассеянного света. Это значит, иными словами, что фактическое измерение осмотического давления как функции концентрации можно заменить измерением интенсивности рассеянного света. Хорошо известно, что кривая зависимости осмотического давления от концентрации обнаруживают большие отклонения от предельного линейного закона в случае растворов полимеров, особенно для полимеров типа каучука, со свободно вращающимися связями. Это можно проиллюстрировать, применяя наши рассуждения к опытам по рассеянию света, которые проделали на растворах каучука Геман и Филд [2] или на растворах протеина Патзейс и Бросто [3]. В пределе достаточно малых концентраций в каждом случае справедливо классическое соотношение Вант-Гоффа

$$P = nkT$$

(n — число независимых частиц в 1 см^3). Поэтому коэффициент экстинкции разбавленных растворов, обусловленный флуктуациями концентрации, может быть, в соответствии с формулой (5), представлен в виде

$$\tau = \frac{32\pi^3}{3} \frac{\mu_0^2 (\mu - \mu_0)^2}{\lambda^4} \frac{1}{n}. \qquad (5')$$

Это выражение следует сравнить с формулой (3), относящейся к газам. Зная число частиц в 1 см^3 и концентрацию, немедленно получаем массу одной частицы и ее молекулярный вес. Соответственно соотношение (5′) можно интерпретировать следующим образом. Оно показывает, как, комбинируя результаты двух измерений — коэффициента экстинкции и разности коэффициентов преломления раствора и растворителя, можно оценить молекулярный вес растворенного вещества, не вводя каких бы то ни было эмпирических постоянных.

В своей статье относительно растворов протеинов Патзейс и Бросто [3] сообщили об опытах, свидетельствующих, что интенсивность рассеянного света пропорциональна молекулярному весу для 4 протеинов с молекулярным весом в интервале от $3 \cdot 10^4$ до $5 \cdot 10^6$. Их теоретический анализ основан на формуле Рэлея для рассеяния в среде, в которой взвешены сферические частицы. Тот же самый результат следует и из формулы (5′).

Чтобы метод имел практическое значение, нужно, чтобы рассеяние, обусловленное флуктуациями концентрации, было большим по сравне-

Вещество	τ, см$^{-1}$	D
Азот	$8.9 \cdot 10^{-}$	100 км
Вода	$1.0 \cdot 10^{-}$	1 км
1 %-ный раствор овальбумина	$3.1 \cdot 10^{-3}$	3 м

нию с рассеянием за счет флуктуаций плотности. Мы надеемся, что для достаточно больших молекулярных весов дело обстоит именно так.

В таблице производится сравнение для газообразного азота при 0 °С и давлении 1 ат, чистой воды при комнатной температуре и 1 %-го раствора овальбумина с молекулярным весом 34 500. Второй столбец содержит значения коэффициента экстинкции, вычисленные по формулам (3), (4) или (5′); в третьем столбце даны приближенные значения длины распространения D, на которой интенсивность первичного луча в результате рассеяния убывает в e раз по сравнению с первоначальным значением. Значения сжимаемости $\varkappa$ и производной $\partial\mu/\partial p$ брались из таблиц; данные для овальбумина получены из экспериментальных результатов Патзейса и Бросто [3].

Мое мнение складывается в пользу данной модели рассеяния. Вероятно, следует уделить внимание такому выбору растворителя, при котором $\mu-\mu_0$ не слишком мало. В большинстве случаев, привлекших мое внимание, легко добиться того, чтобы $\mu-\mu_0$ было порядка 10^{-3} для 1%-го раствора, что вполне достаточно. В опытах, которые сейчас ставятся в Корнелле, для прямого измерения используется полая широкоугольная призма, наполненная растворителем, в сочетании с двумя компенсирующими полупризмами, наполненными раствором. Рассеяние измерялось фотоэлементом, связанным с усилителем Вэнса.

Пока наше обсуждение было неполным. Нужно добавить одну поправку, в большинстве случаев не очень важную с точки зрения молекулярного веса, но интересную саму по себе.

В теории Эйнштейна не учтено одно обстоятельство, обусловливающее расхождение между теорией и экспериментом. Теория предсказывает, что, например, в случае однокомпонентной жидкости свет, рассеянный под углом 90° относительно первичного луча, должен быть полностью поляризован. Наоборот, в большинстве случаев эксперимент обнаруживает деполяризационный эффект, который может быть измерен отношением интенсивности света с электрическими колебаниями в плоскости первичного луча и направления наблюдения к интенсивности света с колебаниями в перпендикулярной плоскости. Теория предсказывает $\rho = 0$.

Этот недостаток связан с тем обстоятельством, что каждый элемент объема считается сохраняющим оптическую изотропию, несмотря на тепловые флуктуации. Вместо этого нужно ожидать, что даже в обычной жидкости флуктуации мгновенно изменят оптические свойства элемента объема. В результате последние станут отличаться от оптических свойств жидкости и напоминать свойства кристалла. Это обстоятельство можно учесть, и улучшенная теория показывает, что при таких условиях существует деполяризационный эффект. Степень деполяризации можно связать с работой, требующейся для возникновения двойного лучепреломления в сильном электрическом или магнитном поле (эффект Керра). Таким путем можно убедиться, что постоянные, характеризующие эти эффекты, связаны с постоянной деполяризации ρ. Для растворов эта связь не имеет практического значения по очевидным причинам. Если, однако, ограничиться рассмотрением разбавленных растворов, подход, аналогич-

ный теории Рэлея для газов, дает все необходимые сведения. Если частицы растворенного вещества таковы, что они характеризуются эллипсоидом поляризации, соответствующим трем главным поляризуемостям α_1, α_2, α_3 в направлении трех взаимно перпендикулярных осей, нам нужно будет рассмотреть, помимо флуктуаций концентрации, флуктуации ориентации частиц. Теория, учитывающая эти идеи, показывает, что коэффициент экстинкции возрастает, а в правой части (5′) появляется множитель

$$\frac{6-3\rho}{6+7\rho}.$$

Такой множитель уже ранее получил Кабанн. Для уточнения необходимы добавочные измерения постоянной деполяризации ρ, а молокулярный вес, вычисленный по формуле (5′), должен быть исправлен путем учета поправочного множителя

$$f=\frac{6+7\rho}{6-3\rho}. \tag{6}$$

В большинстве практически интересных случаев ρ порядка нескольких процентов. Наибольшее возможное значение ρ есть 1/2, что соответствовало бы бесконечно тонким частицам игольчатой формы ($\alpha_1=\alpha_1$, $\alpha_2=0$, $\alpha_3=0$). В этом случае поправочный множитель f был бы равен 1/3. Хотя вообще все это мало существенно для определения молекулярного веса, наблюдение деполяризации представляет интерес, поскольку оно дает сведения об оптических свойствах отдельных частиц. Если две оптические постоянные A и B определить следующим образом:

$$\begin{gathered} A^2=\left(\frac{\alpha_1+\alpha_2+\alpha_3}{3}\right)^2, \\ B^2=\frac{1}{15}[(\alpha_1-\alpha_2)^2+(\alpha_2-\alpha_3)^2+(\alpha_3-\alpha_1)^2], \end{gathered} \tag{7}$$

то можно показать, что

$$\frac{B^2}{A^2}=\frac{6\rho}{6-7\rho}. \tag{7′}$$

Пока все сказанное относилось к частицам, размеры которых малы по сравнению с длиной волны. Сделаем теперь несколько замечаний касательно случая больших частиц.

Если размер частиц становится сравнимым с длиной волны, электрические токи, возбуждаемые в частицах электрическим полем первичной световой волны, будут не в фазе друг с другом, причем тем в большей степени, чем крупнее частица. Теперь интенсивность рассеяния в некотором определенном направлении по отношению к первичному лучу будет результатом суперпозиции элементарных волн, приходящих их различных точек внутри частицы, которые достигают точки наблюдения с разностью фаз, зависящей от положений этих точек и от направления наблюдения. Эти разности фаз будут малыми только для малых углов рассеяния. С воз-

растанием угла рассеяния они увеличиваются, а в направлении первичного луча они равны нулю. Это объясняет тот факт, что с увеличением размера частицы рассеянный свет становится более концентрированным в прямом направлении, и легко видеть, что с помощью опытов по наблюдению угловой асимметрии распределения интенсивности рассеянного света можно получить сведения о размерах частиц. В то же время интенсивность рассеянного света уже не будет пропорциональна $1/\lambda^4$. Соответственно другая возможность определить эти размеры, которую предложил Хеллер, состоит в изучении зависимости интенсивности рассеяния в каком-то определенном направлении от цвета первичного луча. Оба метода эквивалентны.

Вообще соответствующая теоретическая задача оказывается довольно сложной. Однако в частном случае полимеров можно воспользоваться тем полезным обстоятельством, что во многих случаях возможно так подобрать растворитель, что разность коэффициентов преломления растворителя и раствора может считаться малой. При этих условиях можно пренебречь искажением первичной волны внутри частицы. В таком случае намного проще связать форму и размер частицы с данными по рассеянию.

Следующее замечание непосредственно связано с первой частью данного сообщения. В направлениях, близких к направлению первичного луча, разность фаз рассеянных волн, приходящих из различных участков частицы, стремится к нулю.

В этих направлениях, таким образом, частица действует так, как если бы ее размерами можно было пренебречь. Общий результат состоит в том, что при расчете интенсивности рассеянного света для этих специальных направлений рассуждения, которым мы следовали в первой части данной статьи, можно применять, даже если частицы и не малы. Следовательно, в этом случае наблюдение рассеяния на малые углы можно применять для определения числа частиц или того, что эквивалентно их «молекулярному весу». Я полагаю, однако, более разумным с практической точки зрения поступать следующим образом. Нужно определить на опыте фактическое угловое распределение рассеяния и сравнить его с распределением, которое следует ожидать при рассеянии бесконечно малыми частицами, чтобы найти экспериментальное значение коэффициента ослабления, который, будучи введен в правой части уравнения типа (5′), даст величину n для наблюдаемого значения коэффициента экстинкции. Цель этих последних замечаний относительно частиц большего размера — указать возможные методы исследования частиц промежуточного размера. Это частицы, которые слишком малы, чтобы их можно было исследовать непосредственно с помощью микроскопа, и в то же время недостаточно малы для того, чтобы их можно было рассматривать как молекулы пренебрежимо малых размеров.

Литература

1. *Einstein A.*, Ann. Physik, 1910, **33**, 1275.
2. *Gehman S. D.*, *Field J. E.*, Indian Eng. Chem., 1937, **29**, 793.
3. *Putzeys P.*, *Brosteaux J.*, Trans. Faraday Soc., 1935, **31**, 1314.

Статья 4

УГЛОВАЯ АСИММЕТРИЯ РАССЕЯНИЯ И ФОРМА ЧАСТИЦ

Отчет поступил
9 апреля 1945 г.

I. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время представляется надежно установленным, что измерение интенсивности света, рассеянного раствором полимера, и ее сравнение с первичной световой интенсивностью или любые другие измерения, позволяющие определить коэффициент экстинкции τ раствора, представляют собой практический метод определения молекулярного веса M полимера.[1]

Кратко эта процедура заключается в следующем.

Приготовляется раствор концентрации c (выраженной в граммах на 1 см^3). Измеряется *разность коэффициентов преломления* этого раствора и чистого растворителя. Если μ — коэффициент преломления раствора, а μ_0 — растворителя, то оказывается, что при достаточно малых концентрациях $\mu - \mu_0$ пропорционально концентрации (обычно для однопроцентного раствора $\mu - \mu_0$ составляет несколько тысячных).

Далее по наблюдаемому значению $(\mu - \mu_0)/c$ вычисляется постоянная K, характеризующая рассеивательную способность раствора посредством соотношения

$$K = \frac{32\pi^3}{3} \frac{\mu_0^2}{N\lambda^4} \left(\frac{\mu - \mu_0}{c}\right)^2.$$

Здесь N — число Авогадро ($N = 6.061 \cdot 10^{23}$), λ — длина волны первичного излучения в вакууме (в см). Обычно K имеет порядок 10^{-6} см^2/г^2.

Определим теперь *коэффициент экстинкции* τ (измеряемый в обратных сантиметрах) для различных значений концентрации c (изменяющейся практически от нескольких десятых процента до нескольких процентов). Построив, наконец, Kc/τ как функцию c, мы получим прямую, которая отсечет от оси ординат отрезок $1/M$, где M — молекулярный вес.

Для полимеров одного и того же вида, но разной степени полимеризации все прямые линии, полученные для одного и того же растворителя, почти параллельны друг другу и отличаются только величиной отсекаемых на оси ординат отрезков. Чем лучше растворитель, тем меньше наклон этих линий.

Если полимер представляет собой смесь в различной степени полимеризованных частиц, средний молекулярный вес, измеряемый длиной отсекаемого отрезка, будет *средневзвешенным* молекулярным весом.

---

[1] Коэффициент экстинкции τ определяется как относительное убывание первичной интенсивности на единичном расстоянии. Ниже обозначение τ всегда относится к добавочному коэффициенту экстинкции раствора, обусловленному наличием полимера. Он представляет собой разность коэффициентов раствора и чистого растворителя.

Сказанное подразумевает, что частицы в растворе малы по сравнению с длиной волны света в растворе. Если мы имеем дело с полимерами в форме клубка, на первый взгляд кажется, что это условие выполняется с запасом вплоть до довольно больших молекулярных весов. Предположим, например, что мы имеем дело с неразветвленной цепью полистирола, состоящей из 10 000 связанных мономеров. Это соответствовало бы молекулярному весу $M = 104 \cdot 10^6$. Такая цепь должна содержать $N = 20\,000$ связей углерод—углерод. Согласно обычным расчетам, среднее расстояние R от начала до конца цепи (которое определяется как квадратный корень из среднего квадрата этого расстояния) есть

$$R = \sqrt{2Na^2},$$

если считать a (длину связи С—С) равной 1.54 Å. Это все еще по меньшей мере в 10 раз меньше длины световой волны.[2]

Здесь можно спросить, можно ли судить о размере полимера по среднему расстоянию R, если известно, что молекула непрерывно меняет форму и при этом проходит такие формы, когда расстояние от начала до конца гораздо больше. Однако наш последующий расчет покажет неосновательность такого возражения. Вычисление рассеяния ансамблем частиц, принимающих всевозможные формы, включает процедуру усреднения, в результате которой оказывается, что в теории существенно то же самое среднее расстояние R, как и раньше.

Первый наблюдаемый эффект, которого следует ожидать, как только размер сделается сравнимым с длиной волны, — это исчезновение симметрии углового распределения рассеянного света относительно направления 90°, причем рассеяние вперед оказывается более выраженным. Собранные в течение последнего года результаты, как наши собственные, так и полученные в других лабораториях, указывают, что такой эффект можно наблюдать на полимерах, для которых его нельзя было бы ожидать, если судить по среднему расстоянию R, вычисленному по обычной формуле. И хотя с экспериментальной точки зрения в существовании такой асимметрии нет сомнений, можно поставить вопрос относительно правильности ее интерпретации.

Самое прямое объяснение состоит в том, что на самом деле средний размер R полимерной молекулы типа спутанного клубка больше, чем то, что дает обычная формула. Этого и следовало ожидать, если рассмотреть предположения, лежащие в основе вывода формулы. Считается, что цепь состоит из звеньев, которые могут совершенно свободно, без всяких помех поворачиваться относительно друг друга. Кроме того, предполагается, что мономерные части цепи не занимают никакого объема в пространстве и при этом в теоретическом представлении звенья цепи могут даже проходить сквозь друг друга без всяких помех. Это заставляет нас думать, что на самом деле цепь окажется гораздо более жесткой, чем согласно такому представлению, а значит, приходится ожидать бо́льших значений R.

---

[2] Эту формулу можно, например, найти в книге [1, с. 72].

Имеются, однако, другие, менее фундаментальные причины, почему раствор может обнаружить угловую асимметрию рассеяния. Кроме очевидного влияния примесей большого размера, асимметрия может быть обусловлена содержанием геля в растворе. Пример этого имеется в отчете Бейкера, Хейсса мл. и Уолкера [2]. Сравнивались два раствора сополимера GR—S одинакового состава: не содержащий геля (A) и содержащий 50 % микрогеля (B). В то время как отношения интенсивностей 90°-го рассеяния A : B составляют 2.38 : 3.06, полные коэффициенты экстинкции различаются гораздо сильнее, а именно: для них A : B = 4.8 : 33.1. Это показывает, что в растворах с бо́льшим содержанием геля значительная часть света рассеивается в направлениях, близких к направлению первичного луча. Эта часть рассеянного света, очевидно, не наблюдается в опытах по 90°-му рассеянию. С другой стороны, считается, что она дает вклад в полный коэффициент экстинкции.

Что исследование эффекта асимметрии демонстрирует немедленно — это наличие или отсутствие в растворе частиц сравнительно большого размера. Если такие частицы наблюдаются, остается вопрос об их строении. Очевидно, для ответа на этот последний вопрос очень существенны дополнительные данные, предпочтительно независимые от одних только опытов по рассеянию света.

Ниже мы рассмотрим неразветвленные полимеры типа спутанного клубка. Мы вычислим угловое распределение рассеяния и выразим его через среднее расстояние R между началом и концом цепи. Кроме того, мы покажем, как можно объяснить аномально большие значения R затруднением вращения, и получим простую формулу, связывающую возрастание R с ограничением вращения специального типа.

II. РАССЕЯНИЕ СВЕТА НЕРАЗВЕТВЛЕННОЙ ЦЕПЬЮ

Начнем с рассмотрения следующей модели. Имеется цепь из $N+1$ атомных групп. Центр каждой из них находится на пересечении двух звеньев. Каждое звено может иметь длину a. Пока будем считать, что эти связи составляют друг с другом валентный угол и имеют полную свободу поворотов.

Амплитуда света, рассеянного молекулой такого вида, пропорциональна

$$\sum_{n=1}^{N+1} \exp\,[ik(\mathbf{s},\ \mathbf{r}_n)].$$

Здесь $k = 2\pi/\lambda$, где λ — длина волны первичного света в среде, $\mathbf{s}$ — векторная разность двух единичных векторов, один из которых направлен по рассеянному, а другой — по падающему лучу, $\mathbf{r}_n$ — вектор, характеризующий положение центра n-й атомной группы по отношению к фиксированному началу координат. В этой формуле мы опустили коэффициент пропорциональности, служащий мерой отклика мономерной атомной группы, поскольку нас будет интересовать только угловое распределение интенсивности рассеянного света, а не ее абсолютное значение.

Определенная конфигурация цепи может, при неизменной форме молекулы относительно поворотов связей, иметь все возможные ориентации в пространстве. Поэтому мы сперва найдем среднее значение интенсивности относительно всех возможных ориентаций, умножив выражение для амплитуды на комплексно сопряженное и усреднив по всем ориентациям. В результате мы получим

$$I = \sum_m \sum_n \frac{\sin ksr_{mn}}{ksr_{mn}}. \tag{1}$$

Здесь I — интенсивность, s — длина вектора $\mathbf{s}$, равная $2 \sin \vartheta/2$, где ϑ — угол между первичным и рассеянным лучами, r_{mn} — расстояние от группы m до группы n. При выводе этого выражения применялась та же самая процедура усреднения, что и при расчете рассеяния рентгеновских лучей или электронов молекулами газа. Знак равенства следует понимать в том смысле, как было указано выше. Для полимеров нужно проделать еще и другое усреднение, поскольку форма молекулы непрерывно изменяется. Это можно сделать, если для каждого расстояния r_{mn} известна вероятность того, что оно находится в интервале между r_{mn} и $r_{mn} + dr_{mn}$. Известно, что для цепи рассматриваемого здесь вида вероятность того, что расстояние от начала до конца цепи будет r, есть

$$w(r)\,dr = 4\pi \left(\frac{3}{2\pi R^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3r^2}{2R^2}\right) r^2\,dr. \tag{2}$$

Множитель в этом выражении взят таким, что

$$\int w(r)\,dr = 1,$$

а R^2 есть среднее значение r^2. Известно также, что для свободно вращающихся связей

$$R^2 = za^2 \frac{1+p}{1-p}, \tag{3}$$

если цепь состоит из z звеньев ($z + 1$ групп), а p — косинус угла между двумя связями. Формула для $w(r)$ — это обычное выражение, которое с математической точки зрения является точным только в пределе бесконечно длинной цепи. То же самое относится и к соотношению (3). Мы будем считать, что оба они справедливы для цепей любой длины. Можно показать, что во всех практически интересных случаях, которые мы будем рассматривать, это не вносит заметной ошибки.

Зная распределение вероятностей для r, мы можем сразу найти среднее значение одного члена в двойной сумме в выражении для интенсивности I. Имеем

$$\left\langle \frac{\sin ksr}{ksr} \right\rangle = \exp\left(-\frac{1}{6} k^2 s^2 r^2\right). \tag{4}$$

Подставляя это выражение в (1) и принимая во внимание соотношение (3), выражающее R^2 через число звеньев, мы получаем

$$I = \sum_m \sum_n \exp\left(-\frac{1}{6} k^2 s^2 a^2 \frac{1+p}{1-p} |m-n|\right). \qquad (5)$$

Индексы суммирования m и n пробегают значения от 1 до $N+1$; в (5) фигурирует абсолютное значение разности $m-n$, которое мы обозначаем $|m-n|$. Выполнив суммирование, получаем следующий результат:

$$I = N^2 \frac{2}{x^2} [e^{-x} - (1-x)], \qquad (6)$$

где

$$x = \frac{1+p}{1-p} \frac{k^2 s^2}{6} Na^2 = \frac{1}{6} k^2 s^2 R^2. \qquad (7)$$

Здесь R^2 теперь обозначает среднеквадратичное расстояние от начала до конца всей цепи.

Детали расчета

Обозначим отдельный член суммы (5) через $t_z = e^{-zb}$, где

$$b = \frac{1}{6} k^2 s^2 a^2 \frac{1+p}{1-p}.$$

Тогда всю сумму можно построить по следующей квадратичной схеме

$$I = \left| \begin{matrix} t_0 + t_1 + t_2 + \cdots + t_N \\ t_1 + t_0 + t_1 + t_2 + \cdots + t_{N-1} \\ t_2 + t_1 + t_0 + t_1 + \cdots + t_{N-2} \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ t_N + t_{N-1} + t_{N-2} + \cdots + t_1 + t_0 \end{matrix} \right|.$$

Вычисляя сначала сумму диагональных членов, а затем замечая, что сумма членов в правой верхней части равна сумме в левой нижней, мы можем представить результат в виде

$$I = (N+1) + 2\left[\sum_{z=1}^{N} t_z + \sum_{z=1}^{N-1} t_z + \cdots + \sum_{z=1}^{N-(N-1)} t_z\right]$$

или

$$I = (N+1) + 2 \sum_{0}^{N-1} \sum_{1}^{N-1} t_z.$$

Поскольку t_z — экспоненциальная функция, ряды, которые нужно просуммировать, — это обычные геометрические прогрессии, и мы находим

$$I = (N+1) + 2\left[\frac{e^{-b}}{1-e^{-b}} N - \frac{1-e^{-Nb}}{(e^b-1)^2}\right].$$

В каждом случае b — очень малое число, и только Nb может быть конечным, если цепочка достаточно длинная. Поэтому для анализа получившегося выражения положим $Nb = x$ и $b = x/N$ и определим предельное значение I для конечных x и N, стремящемся к бесконечности. Мы имеем

$$I = (N+1) + 2\frac{N^2}{x}\left[\left(1 - \frac{x}{N} + \cdots\right) - \frac{1-e^{-x}}{x}\left(1 - 2\frac{x}{N} + \cdots\right)\right].$$

Сохраняя только члены порядка N^2, мы получаем окончательный результат:

$$I = N^2\frac{2}{x}\left(1 - \frac{1-e^{-x}}{x}\right) = N^2\frac{2}{x^2}\left[e^{-x} - (1-x)\right].$$

Поскольку нас интересует не интенсивность рассеяния, а только угловое распределение, мы опустим множитель N^2 и нормируем интенсивность рассеяния таким образом, что $I = 1$ при $s = 0$, что отвечает $\vartheta = 0$, поскольку $s = 2\sin(\vartheta/2)$. Поэтому ниже мы положим

$$I = \frac{2}{x^2}\left[e^{-x} - (1-x)\right], \quad x = \frac{1}{6}k^2R^2s^2. \tag{8}$$

Для малых значений угла θ мы имеем

$$I = 1 + \frac{1}{18}k^2R^2s^2 + \frac{1}{72}k^4R^4s^4 + \cdots$$

Если размер полимера столь велик, что для больших значений угла наша переменная x сама становится большой, интенсивность можно представить в виде

$$I = \frac{12}{k^2R^2s^2} - \frac{72}{k^4R^4s^4}\cdots$$

Чтобы облегчить оценки, зависимость $I(x)$ дана в таблице.

x	I	x	I	x	I
0	1	1.0	0.736	3.5	0.413
0.2	0.937	1.5	0.643	4.0	0.377
0.4	0.878	2.0	0.568	5.0	0.321
0.6	0.828	2.5	0.506	6.0	0.278
0.8	0.780	3.0	0.455	∞	0

Самое большое значение, которое может принимать $s = 2\sin(\vartheta/2)$ в рассматриваемом интервале углов, есть $s = 2$. Взяв в качестве примера полимер полистирола, о котором шла речь во введении, с молекулярным

весом $M = 1.04 \cdot 10^6$, мы получаем $R = 308$ Å. При $\vartheta = 180°$ ($s = 2$) и длине волны (измеренной в растворителе) 3000 Å мы имеем $x = 0.31$. Это означает, согласно (8), что должна иметь место лишь небольшая асимметрия, так что наблюдаемая интенсивность рассеяния в обратном направлении ($\vartheta = 180°$) должна составить 90 % от интенсивности рассеяния в прямом направлении. Причина малого эффекта в нашем случае — разумеется, принятое нами малое значение R (308 Å), составляющее только 1/10 длины волны. Это среднее расстояние получилось по обычной формуле, выведенной в предположении весьма идеализированных условий. Как указывалось во введении, есть серьезные основания полагать, что этот расчет дает заниженное значение расстояния.

Легко видеть, что все рассуждение, приведшее к формуле (8), описывающей угловое распределение, не зависит от специального вида связи между R^2 и атомными размерами цепи (см. формулу (3)), которая, как предполагается, имеет место. Единственное, что важно, — это пропорциональность R^2 числу звеньев, что характерно для всех молекул типа клубка. Множитель, фигурирующий в соотношении между средним квадратом расстояния между концами молекулы и числом звеньев, будет зависеть существенным образом от «жесткости» цепи, и мы можем с уверенностью думать, что значение этого множителя, которое дает формула (3), — наименьшее из всех возможных. Имея это в виду, мы предлагаем рассматривать (8) как соотношение, описывающее угловую зависимость, а параметр R^2 определять не путем расчетов модели молекулы, а из данных опыта. Таким путем мы узнаем кое-что экспериментально о размерах полимера. После этого мы сможем высказывать предположения об экспериментальных значениях R по сравнению с теоретическими, выведенными из рассмотрения модели. Попытки такого рода можно найти в отчете Биллмейера [3].

III. ВЛИЯНИЕ ЗАТРУДНЕНИЯ ВРАЩЕНИЯ НА СРЕДНЮЮ ДЛИНУ ЦЕПИ

Чтобы оценить, насколько возрастает размер полимера от затруднения вращения, рассмотрим следующую частную модель. Имеется опять N звеньев, каждое длиной a, составляющих друг с другом валентный угол, так что проекция одной связи на следующую равна ρa. Однако теперь, вместо того чтобы считать вращение свободным, мы ограничим его следующим образом. Пусть два последовательных звена определяют мгновенную ориентацию плоскости. Мы будем считать, что третья последовательная связь может поворачиваться свободно в пределах угла 2α вокруг центрального положения, которое расположено в плоскости и параллельно первой связи из трех. Повороты, таким образом, ограничены угловым интервалом от $-\alpha$ до α; они были бы вполне свободными, только если бы мы положили $\alpha = \pi$. Мы хотим знать средний квадрат расстояния от начала до конца такой цепи.

Рассмотрим связи как векторы $\mathbf{a}_1, \ldots, \mathbf{a}_N$. Векторное расстояние от начала до конца есть сумма этих векторов. Чтобы найти квадрат этого расстояния, нужно вычислить скалярное произведение этой суммы самой

на себя. Таким путем получится N^2 членов, каждый из которых будет скалярным произведением одной векторной связи на другую. Таким образом, если мы хотим определить среднее значение R^2, нужно сперва вычислить среднее значение скалярного произведения двух случайно выбранных векторных связей.

Рассмотрим непрерывную часть цепи, содержащую связи от $\mathbf{a}_{n+1}$ до $\mathbf{a}_{n+z}$ включительно. Пусть мы хотим найти среднее значение $\mathbf{a}_{n+1}\mathbf{a}_{n+z}$. Процедуру усреднения можно построить так, что она будет состоять из последовательных шагов. Сначала мы позволим связи $n+z$ совершать свое движение и вычислим результирующее среднее, затем сделаем то же самое со следующей связью и т. д. Можно показать, что в результате первого шага произведение

$$\mathbf{a}_{n+1}\mathbf{a}_{n+z}$$

преобразуется в

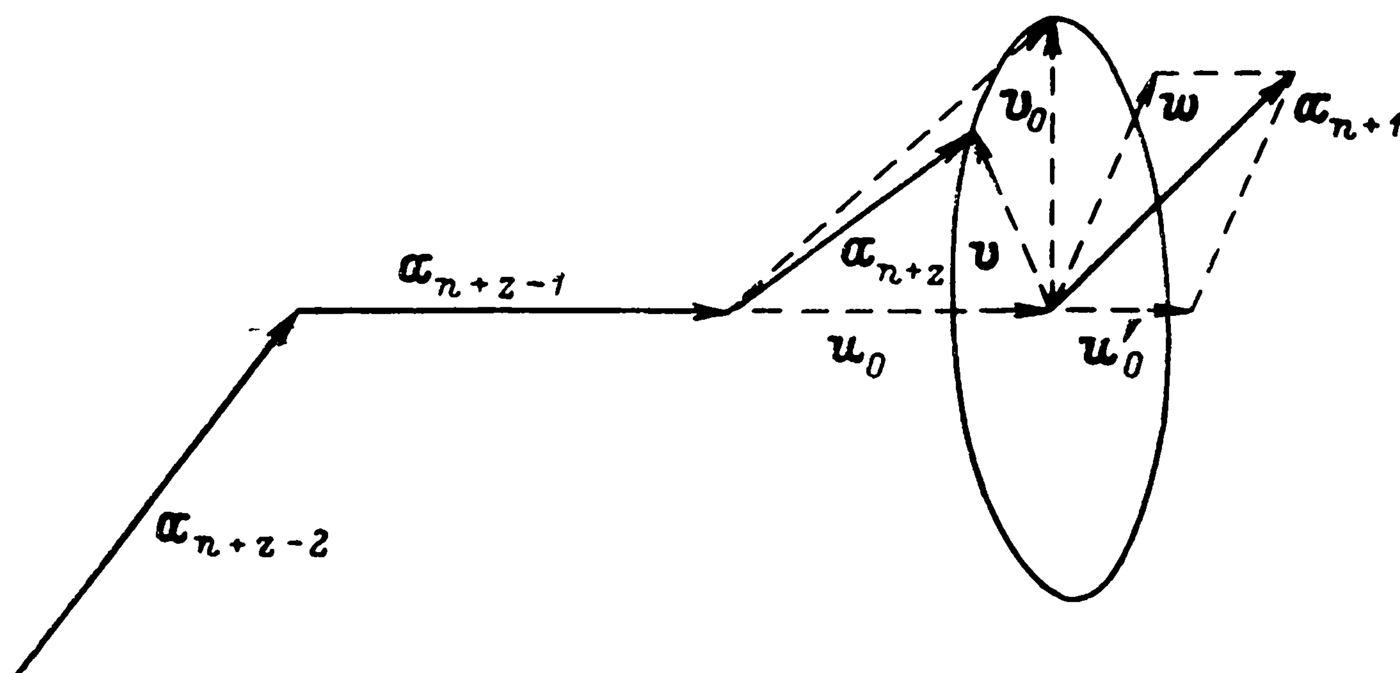
$$\varepsilon\mathbf{a}_{n+1}\mathbf{a}_{n+z-1} + \eta\mathbf{a}_{n+1}\mathbf{a}_{n+z-2}, \tag{9}$$

где постоянные ε и η равны

$$\varepsilon = p\left(1 - \frac{\sin\alpha}{\alpha}\right), \quad \eta = \frac{\sin\alpha}{\alpha}. \tag{9'}$$

Детали расчета

На рисунке представлена картина расположения трех последних связей. Проведем вектор $\mathbf{a}_{n+1}$ из центра окружности, вдоль которой



может двигаться конец вектора $\mathbf{a}_{n+z}$. Обозначим через $\mathbf{u}_0$, $\mathbf{u}_0'$, $\mathbf{v}_0$, $\mathbf{v}$ и $\mathbf{w}$ векторные компоненты основных рассматриваемых векторов, показанные на рисунке. Мы имеем

$$\mathbf{a}_{n+1}\mathbf{a}_{n+z} = \mathbf{a}_{n+1}\mathbf{u}_0 + \mathbf{a}_{n+1}\mathbf{v}.$$

Но

$$\mathbf{a}_{n+1}\mathbf{v} = \mathbf{w}\mathbf{v} + \mathbf{u}_0'\mathbf{v} = \mathbf{w}\mathbf{v},$$

поскольку $\mathbf{u}_0'$ перпендикулярно $\mathbf{v}$. Поэтому мы можем написать

$$\mathbf{a}_{n+1}\mathbf{a}_{n+z} = \mathbf{a}_{n+1}\mathbf{u}_0 + \mathbf{w}\mathbf{v}.$$

При движении связи $n + z$ первый член остается постоянным. Обозначим через ψ угол между $\mathbf{w}$ и $\mathbf{v}$, а через ψ_0 — угол между $\mathbf{w}$ и $\mathbf{v}_0$. Тогда движение связи $n + z$ будет ограничено интервалом углов от $\psi = \psi_0 + \alpha$ до $\psi = \psi_0 - \alpha$. Соответственно для среднего значения второго члена мы получим

$$wv \frac{1}{2\alpha} \int\limits_{\psi_0+\alpha}^{\psi_0-\alpha} \cos\psi \, d\psi = \frac{\sin\alpha}{\alpha} wv \cos\psi_0.$$

Но

$$wv\cos\psi_0 = \mathbf{w}\mathbf{v}_0 = \mathbf{a}_{n+1}\mathbf{v}_0.$$

Таким образом, можно сказать, что в результате первого шага нашей процедуры усреднения величины $\mathbf{a}_{n+1}\mathbf{a}_{n+z}$ получается

$$\mathbf{a}_{n+1}\mathbf{u}_0 + \frac{\sin\alpha}{\alpha}\mathbf{a}_{n+1}\mathbf{v}_0.$$

Оба вектора, $\mathbf{u}_0$ и $\mathbf{v}_0$, расположены в плоскости векторов $\mathbf{a}_{n+z-1}$ и $\mathbf{a}_{n+z-2}$. Поэтому два первых представляют собой линейные комбинации двух вторых. Легко видеть, что

$$\mathbf{u}_0 = p\mathbf{a}_{n+z-1}, \quad \mathbf{v}_0 = \mathbf{a}_{n+z-2} - p\mathbf{a}_{n+z-1}.$$

После подстановки этих выражений в предыдущее соотношение получаются формулы (9) и (9′).

Обозначим теперь через P_z среднее значение произведения $a_{n+1}a_{n+z}$ после того, как проделаны все шаги процедуры усреднения.

Из (9) сразу следует, что

$$P_z = \varepsilon P_{z-1} + \eta P_{z-2}. \tag{10}$$

Кроме того, нам известно, что

$$P_1 = a^2, \quad P_2 = pa^2. \tag{10′}$$

Из (10) и (10′) получаем выражение для P_z. Его можно определить следующим образом.

Определим λ_1 и λ_2 как два корня квадратного уравнения

$$\lambda^2 - \varepsilon\lambda - \eta = 0. \tag{11}$$

Тогда

$$\frac{1}{a^2} P_z = \frac{p-\lambda_2}{\lambda_1-\lambda_2}\lambda_1^{z-1} - \frac{p-\lambda_1}{\lambda_1-\lambda_2}\lambda_2^{z-1}. \tag{12}$$

Детали расчета

Чтобы решить рекуррентное уравнение (10), положим $P_z = \lambda^z$. Сразу видно, что это можно сделать, если λ — корень квадратного уравнения (11). Соответственно, положим $P_z/a^2 = A_1\lambda_1^z + A_2\lambda_2^z$, где λ_1 и λ_2 — два корня, а A_1 и A_2 — произвольные постоянные. Эти две постоянные можно определить из двух условий: $P_1 = a^2$ и $P_2 = pa^2$, которые приводят к соотношениям

$$A_1\lambda_1 + A_2\lambda_2 = 1,$$

$$A_1\lambda_1^2 + A_2\lambda_2^2 = p,$$

или

$$A_1 = \frac{1}{\lambda_1}\frac{p-\lambda_2}{\lambda_1-\lambda_2}, \quad -A_2 = \frac{1}{\lambda_2}\frac{p-\lambda_1}{\lambda_1-\lambda_2}.$$

Как уже говорилось выше, искомое среднее значение R^2 есть сумма N^2 средних значений всех произведений $\mathbf{a}_m\mathbf{a}_n$. Это суммирование можно представить в виде следующего «квадратного расположения»:

$$R^2 = \left| \begin{array}{c} P_1 + P_2 + P_3 + \cdots + P_N \\ P_2 + P_1 + P_2 + \cdots + P_{N-1} \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ P_N + P_{N-1} + P_{N-2} + \cdots + P_1 \end{array} \right|. \tag{13}$$

Суммирование относится к тому же типу, что и в случае свободного вращения. Окончательный результат (в пределе больших значений N) имеет вид

$$\frac{R^2}{a^2} = \frac{1 + \frac{\sin\alpha}{\alpha}}{1 - \frac{\sin\alpha}{\alpha}}\,\frac{1+p}{1-p}. \tag{14}$$

Детали расчета

Подставляя в (13) выражение для P_z в виде (12), мы видим, что R^2 можно следующим образом выразить через две суммы $\sum_1$ и $\sum_2$:

$$\frac{R^2}{a^2} = \frac{p-\lambda_2}{\lambda_1-\lambda_2}\sum\nolimits_1 - \frac{p-\lambda_1}{\lambda_1-\lambda_2}\sum\nolimits_2.$$

Каждую из этих сумм можно записать с помощью следующей квадратной схемы:

$$\sum = \left| \begin{array}{c} 1 + \lambda + \lambda^2 + \cdots + \lambda^{N-1} \\ \lambda + 1 + \lambda + \cdots + \lambda^{N-2} \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \lambda^{N-1} + \lambda^{N-2} + \lambda^{N-3} + \cdots + 1 \end{array} \right|.$$

Для $\sum_1$ следует подставить $\lambda = \lambda_1$, а для $\sum_2$ — другой корень $\lambda = \lambda_2$. Суммируя сперва диагональные члены и замечая, что верхняя правая часть равна нижней левой, мы находим, что

$$\sum = N + 2 \sum_{\sigma=1}^{N-1} \sum_{z=1}^{N-1} \lambda^z.$$

В пределе больших значений N это выражение сводится к

$$\sum = N\left(1 + \frac{2\lambda}{1-\lambda}\right),$$

и мы имеем

$$\frac{R^2}{a^2} = N\left(1 + 2\frac{p-\lambda_2}{\lambda_1-\lambda_2}\frac{\lambda_1}{1-\lambda_1} - 2\frac{p-\lambda_1}{\lambda_1-\lambda_2}\frac{\lambda_2}{1-\lambda_2}\right),$$

или

$$\frac{R^2}{a^2} = N\left(1 + 2\frac{p-\lambda_1}{1-\lambda_1}\frac{\lambda_2}{1-\lambda_2}\right).$$

Поскольку λ_1 и λ_2 — корни уравнения (11), мы имеем с учетом (9′)

$$\lambda_1 + \lambda_2 = \varepsilon = p(1-\eta), \quad \lambda_1\lambda_2 = 1-\eta.$$

Подстановка этих выражений дает

$$\frac{R^2}{a^2} = N\frac{1+\eta}{1-\eta}\frac{1+p}{1-p}.$$

Поскольку в силу (9′) $\eta = (\sin\alpha)/\alpha$, это и есть окончательный результат — соотношение (14).

Формула (14) для R^2 совпадает с имеющейся в литературе в пределе свободного вращения, поскольку в этом случае нам следует подставить $\alpha = \pi$. В общем же случае, когда имеются препятствия вращению, R^2 будет больше в

$$\frac{1+(\sin\alpha)/\alpha}{1-(\sin\alpha)/\alpha}$$

раз. Поскольку при уменьшении угла α отношение $(\sin\alpha)/\alpha$ стремится к единице, это выражение иллюстрирует, как возрастает R^2 при увеличении препятствий поворотам связей.

Для иллюстрации пользы соотношений, полученных в данном отчете, рассмотрим ту же самую молекулу полистирола, о которой говорилось выше, с молекулярным весом $M = 1.04 \cdot 10^6$, содержащую $N = 20\,000$ связей С—С, каждая длиной $a = 1.54$ Å. Согласно нашим расчетам, проделанным выше, для свободных поворотов связей, $R = 308$ Å. Отсюда был

сделан вывод, что, если бы размер был и в самом деле таким, можно было ожидать лишь малую асимметрию рассеяния. Интенсивность рассеяния назад должна была составить 90 % от интенсивности рассеяния вперед, если длина волны равна 3000 Å (в среде).

Представим теперь себе, что на опыте эффект оказывается больше. Например, рассеяние на угол $\vartheta = 60°$ на 25 % больше, чем на $\vartheta = 120°$. (Значения, которые фактически наблюдались на опыте, приведены в отчете [3]). Два значения $s = 2 \sin \vartheta/2$, соответствующие $\vartheta = 60°$ и $\vartheta = 120°$, суть $s = 1$ и $s = 3$. Согласно (8), отношение соответствующих значений параметра x будет, следовательно, равно 1 : 3. Если для $\vartheta = 60°$ численное значение x равно, скажем, β, оно будет равно 3β для $\vartheta = 120°$. А поскольку наблюдения дают $I_\beta = 1.25 I_{3\beta}$, мы должны выбрать $x = \beta$, чтобы это соотношение имело место. Это легко сделать с помощью таблицы, и мы находим, что $x = \beta = 0.37$. Это значит, что для объяснения 25 %-ного различия интенсивностей мы должны иметь

$$\frac{1}{6} k^2 R^2 s^2 = \frac{\pi^2}{6} \frac{R^2}{\lambda^2} = 0.37.$$

Отсюда явствует при $\lambda = 3000$ Å, что $R = 711$ Å. Если, наконец, мы хотим интерпретировать этот больший размер как обусловленный затруднением поворотов связей, мы должны определить угол α из соотношения (см. (14))

$$\frac{1 + \dfrac{\sin\alpha}{\alpha}}{1 - \dfrac{\sin\alpha}{\alpha}} = \left(\frac{711}{308}\right)^2,$$

поскольку расчетное значение R для случая свободных поворотов есть 308 Å. Отсюда мы находим

$$\alpha = 84°.$$

Ограниченное значение полного угла 2α, равное 168° вместо 360° для случая свободных поворотов, могло бы объяснить 25 %-ное различие интенсивностей, которое считается обнаруженным на опыте.

Литература

1. *Mark H.* Physical chemistry of high polymeric systems. New York: Interscience, 1940.
2. *Baker W. O., Heiss J. H. jr., Walker R. W.*, Rep. CR-578.
3. *Billmeyer Fred W.*, Rep. CR-662.

Статья 5

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА МЕТОДОМ РАССЕЯНИЯ СВЕТА [1]

Поступила в редакцию
8 августа 1948 г.

Химический факультет Корнеллского университета,
Итака, Нью-Йорк

I. ВВЕДЕНИЕ

Непоглощающие газы или жидкости не бывают совершенно прозрачными — они рассеивают свет. Главная часть рассеянного света не изменяет длины волны. Доля интенсивности, соответствующая смещенным благодаря рамановскому рассеянию спектральным линиям, невелика, а изменение частоты для нижеследующего рассмотрения не играет роли. Рассеяние обусловлено неоднородной молекулярной структурой, и нужно ожидать, что, если растворитель сделать более неоднородным, добавляя к нему растворенное вещество, интенсивность рассеяния увеличится. Возникает вопрос, как можно по этому увеличению интенсивности рассеяния рассчитать число растворенных частиц и как по наблюдению углового распределения рассеянного света можно в соответствующих случаях сделать выводы о структуре этих частиц.

К этому вопросу можно подойти либо путем детальных расчетов электромагнитного поля, окружающего частицу, чтобы найти потери первичной световой энергии за счет ее излучения [14], либо рассматривая во втором приближении влияние молекулярных неоднородностей на свет — как обусловленных спонтанными флуктуациями плотности и концентрации в среде, которая в первом приближении считается совершенно однородной [7].

У каждого из этих методов есть свои достоинства и недостатки. При применении прямого метода обычно считают неизбежным начинать с рассмотрения частицы определенной формы (т. е. сферы). Ниже мы покажем, что в таком ограничении нет необходимости. Преимущество в этом случае состоит в том, что можно сделать выводы относительно специальных эффектов, связанных со структурой частицы, которые начинают сказываться, как только какой-либо из ее размеров начинает сравниваться с длиной волны света. С другой стороны, при этом очень трудно обобщить расчеты на случай более высоких концентраций, когда частицы начинают взаимодействовать друг с другом. Дело обстоит иначе при применении метода флуктуаций. Этим методом можно обнаружить скрытую связь

---

[1] Представлено на 20-м Национальном симпозиуме по коллоидам, состоявшемся в Медисоне, Висконсин, 28—29 мая 1946 г.

между рассеянием света и осмотическим давлением и удается связать влияние концентрации на осмотическое давление и рассеяние света. Однако этим методом трудно рассматривать частицы большого размера.

II. МАЛЫЕ ЧАСТИЦЫ, РАЗБАВЛЕННЫЕ РАСТВОРЫ

Решив, что мы будем интересоваться добавочным рассеянием малого количества растворенного вещества в гораздо большем количестве растворителя, мы можем рассматривать растворитель как совершенно однородный. Диэлектрическую постоянную этого вещества мы будем обозначать ε_0, а коэффициент преломления (для данной длины волны, характерной для первичного луча) μ_0. Эти величины связаны соотношением $\varepsilon_0 = \mu_0^2$, которое можно рассматривать как определение диэлектрической постоянной для данной частоты.

После добавления растворенного вещества мы будем обнаруживать в растворе далеко отстоящие друг от друга области, в которых диэлектрические (оптические) свойства изменены, причем как именно — нам детально неизвестно. Каждую такую область мы назовем частицей.

Если раствор поместить в однородное электрическое поле напряженности F, каждый кубический сантиметр растворителя приобретет дипольный момент

$$(\varepsilon_0 - 1)\frac{F}{4\pi}.$$

В тех областях, где расположены частицы, однородное поле будет возмущено сложным образом. Однако если наблюдать это возмущение на больших расстояниях от частицы, силовые линии, налагающиеся на однородное поле, будут силовыми линиями диполя m, который может быть положительным или отрицательным, и его сила и направление определяют частицу во всех деталях, которые понадобятся для наших целей. В общем случае m и F будут направлены по-разному. Это приведет к тому, что свет, рассеянный под углом 90° по отношению к направлению падающего луча, не будет плоскополяризованным. В конце настоящего раздела мы укажем поправку, ответственную за это явление деполяризации. Поскольку, однако, во всех практически интересных случаях, которые мне известны, эта поправка пренебрежимо мала, мы будем далее считать, что m и F имеют одинаковое направление.

Если теперь объем V раствора, содержащего n частиц в кубическом сантиметре при высоком разбавлении, поместить в электрическое поле F, полный дипольный момент в направлении F будет равен

$$V\left[(\varepsilon_0 - 1)\frac{F}{4\pi} + nm\right].$$

Это означает, что диэлектрическая постоянная ε — характеристика раствора — определяется из соотношения

$$\varepsilon - \varepsilon_0 = 4\pi n\frac{m}{F}. \qquad (1)$$

Предположим теперь, что размеры частицы столь малы, что даже расстояние, на котором весь возмущающий эффект можно описать как поле диполя m, все еще мало́ по сравнению с длиной световой волны в среде.

Чтобы найти поле излучения, окружающее частицу на больших расстояниях, нужно представить его в виде решения уравнений Максвелла таким образом, чтобы на малых расстояниях оно равнялось электростатическому полю нашего диполя m, колеблющегося с частотой света. Это известный расчет. Оказывается, что на расстоянии r, большем по сравнению с длиной волны, электрическое поле E и магнитное поле H равны

$$E = m\varkappa^2 \frac{1}{r} \sin\vartheta \cos(\omega t - \mu_0 \varkappa r),$$

$$H = \mu_0 E,$$

где

$$\varkappa = \omega/v = 2\pi/\lambda.$$

Здесь λ — длина волны в вакууме, v — скорость света в вакууме, ω — частота световых колебаний.

На большей сфере, окружающей диполь, центр которой совпадает с точкой, где находится диполь, а северный полюс находится в том месте, где вектор дипольного момента пронизывает сферу, E всюду ориентировано в направлении север—юг, а силовые линии магнитного поля — это окружности постоянной широты. Угол ϑ отсчитывает широту от северного полюса, и $E = H = 0$ на обоих полюсах — северном и южном.

Энергия, излучаемая в секунду через 1 см^2 сферы, равна среднему по времени от вектора Пойнтинга, выражение для которого имеет вид

$$\frac{v}{8\pi} \mu_0 m^2 \varkappa^4 \frac{1}{e^2} \sin^2\vartheta.$$

Таким образом, полная потеря энергии в секунду, отнесенная к одной частице, равна

$$\frac{1}{3} \frac{v}{\mu_0} \mu_0^2 m^2 \varkappa^4.$$

Интенсивность (поляризованного) первичного луча, равная энергии, проходящей через 1 см^3 в 1 с, есть

$$I = \frac{v}{\mu_0} \frac{\mu_0^2 F^2}{8\pi}.$$

Если такой луч проходит через наш раствор, то закон убывания его интенсивности в направлении распространения будет описываться уравнением

$$-\frac{dI}{dx} = \frac{1}{3} n \frac{v}{\mu_0} \mu_0^2 m^2 \varkappa^4 = \left(\frac{8\pi}{3} n \varkappa^4 \frac{m^2}{F^2}\right) I.$$

Величина в скобках обычно называется коэффициентом экстинкции. Мы ее будем обозначать τ. Таким образом, мы делаем вывод, что

$$\tau = \frac{8\pi}{3} n\varkappa^4 \frac{m^2}{F^2}. \qquad (2)$$

Согласно (1), разность диэлектрических постоянных раствора и растворителя пропорциональна n — числу частиц в кубическом сантиметре и m/F — дипольному моменту, характеризующему частицу в поле единичной интенсивности. Согласно (2), коэффициент экстинкции также пропорционален n, но в отличие от диэлектрической постоянной он пропорционален квадрату m/F. Это соответствует тому обстоятельству, что изменение скорости света (мерой которого является диэлектрическая постоянная) является существенно интерференционным эффектом, который включает только амплитуды поля, в то время как коэффициент экстинкции измеряет потери энергии, значит, и интенсивности, которые пропорциональны квадрату амплитуды.

Как и осмотическое давление, коэффициент экстинкции пропорционален числу частиц в кубическом сантиметре. Следовательно, и ту и другую величину можно применить для определения молекулярного веса. Однако в первом случае коэффициент пропорциональности универсален: он равен kT (k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура). Во втором случае коэффициент пропорциональности зависит от оптических свойств частицы. Однако его можно определить однозначно, измеряя изменение коэффициента преломления при переходе от растворителя к раствору. Чтобы выразить взаимосвязь между двумя опытами, которые нужно проделать, так как они лежат в основе метода коэффициента экстинкции, нужно исключить из (1) и (2) неизвестную величину m/F; это даст нам соотношение (4). Мы имеем

$$\tau = \frac{32\pi^3}{3} \frac{\mu_0^2 (\mu - \mu_0)^2}{\lambda^4} \frac{1}{n}, \qquad (3)$$

где вместо диэлектрических постоянных мы ввели коэффициенты преломления, μ для раствора и μ_0 для растворителя. Для практических целей обычно выражают n через концентрацию c (в граммах на 1 см^3), молекулярный вес M и число Авогадро N (N $= 6.0228 \pm 0.0011) \cdot 10^{23}$ [1]).

Тогда (3) можно переписать в следующем виде:

$$\tau/c = HM. \qquad (3')$$

Здесь коэффициент пропорциональности H следует определять в опытах по лучепреломлению; он дается соотношением

$$H = \frac{32\pi^3}{3} \frac{\mu_0^2}{N\lambda^4} \left(\frac{\mu - \mu_0}{c}\right)^2. \qquad (3'')$$

Его размерность — см^2/г^2.

Соотношения (3), (3') и (3'') относятся к случаю, когда свет, рассеянный под углом 90° по отношению к направлению первичного луча, плоско-

поляризован. Можно ожидать, что это условие, строго говоря, не выполняется, однако пока не было нужды в поправке на деполяризацию. Если первичный свет не поляризован, можно измерить деполяризацию ρ рассеянного света. Для этого надо определить отношение интенсивности света, который (будучи рассеян под углом 90°) проходит через николь, чья плоскость поляризации совпадает с плоскостью первичного и вторичного лучей, к интенсивности света, прошедшего через этот николь, повернутый на 90°. Тогда поправочный фактор для молекулярного веса есть

$$\frac{6-7\rho}{6+3\rho};$$

он известен под названием фактора Кабанна [2]. Для ρ, составляющего 1 %, фактический молекулярный вес на 1.56 % меньше, чем полученный по формуле (3′).

III. МАЛЫЕ ЧАСТИЦЫ; БОЛЕЕ КОНЦЕНТРИРОВАННЫЕ РАСТВОРЫ

В эйнштейновской теории флуктуаций считается, что добавочное рассеяние растворов по сравнению с чистым растворителем обусловлено спонтанными флуктуациями концентрации. Окончательный результат гласит, что эти флуктуации должны быть тем меньше по величине, чем больше работа осмотических сил, которую надо совершить, чтобы обеспечить изменение концентрации. В то же время она также связывает интенсивность рассеяния с изменением коэффициента преломления, обусловленного изменением концентрации. Соответствующее соотношение можно представить в виде

$$\tau = \frac{32\pi^3}{3}\,\frac{\mu_0^2}{N\lambda^4}\,\frac{(c\partial\mu/\partial c)^2}{c\dfrac{\partial}{\partial c}\left(\dfrac{P}{RT}\right)}, \tag{4}$$

где P — осмотическое давление, а $R = Nk$ — газовая постоянная. В большинстве практически интересных случаев оказывается, что в области концентраций, с которыми обычно приходится иметь дело для растворов полимеров, $\mu - \mu_0$ пропорционально концентрации с высокой степенью точности. Таким образом, вместо $\partial\mu/\partial c$ можно подставить $(\mu - \mu_0)/c$. Поскольку производная по концентрации от осмотического давления фигурирует в знаменателе, возникает мысль рассматривать вместо коэффициента экстинкции обратную ему величину во всех тех случаях, когда приходится сравнивать влияние концентрации на коэффициент экстинкции и осмотическое давление. Мы, таким образом, должны переписать (4) в следующем виде:

$$H\frac{c}{\tau} = \frac{\partial}{\partial c}\left(\frac{P}{RT}\right), \tag{4′}$$

где H есть постоянная, определенная формулой (3″). Поскольку по закону Вант-Гоффа в разбавленных растворах P/RT равно c/M, соотношения (3′) и (4′) в этом случае идентичны.

Отклонения от закона Вант-Гоффа для растворов высокомолекулярных полимеров существенны даже при большом разведении раствора. Хорошо известно, однако, что осмотическое давление можно с достаточной точностью представить двучленной формулой

$$\frac{P}{RT}=\frac{c}{M}+Bc^2.$$

Поэтому следует ожидать, что для обратного удельного коэффициента экстинкции линейное соотношение

$$H\frac{c}{\tau}=\frac{1}{M}+2Bc \qquad (5)$$

будет хорошим приближением.

Постоянная B зависит от растворителя. В хорошем растворителе B велика и положительна; в плохом растворителе B может быть равной

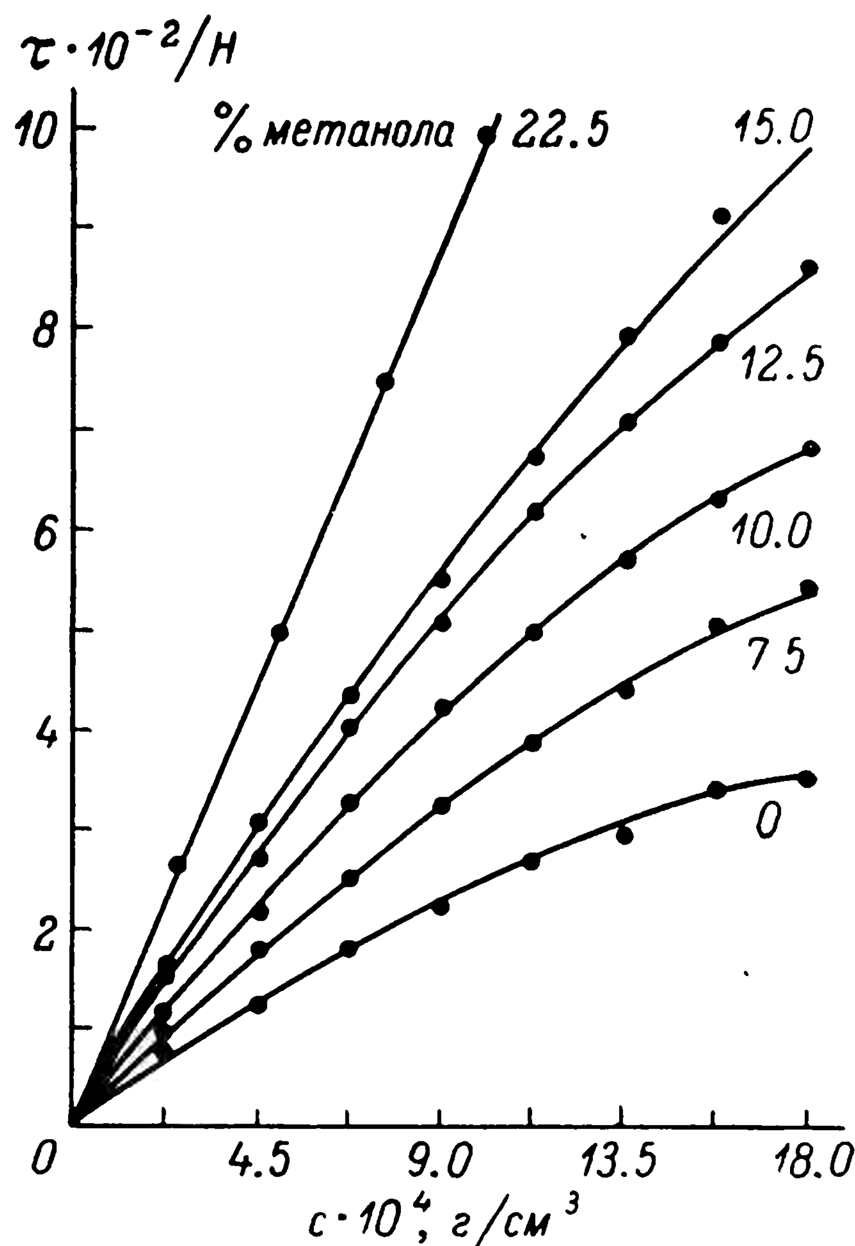


Рис. 1. Коэффициент экстинкции полистирола в смеси бензола и метанола.

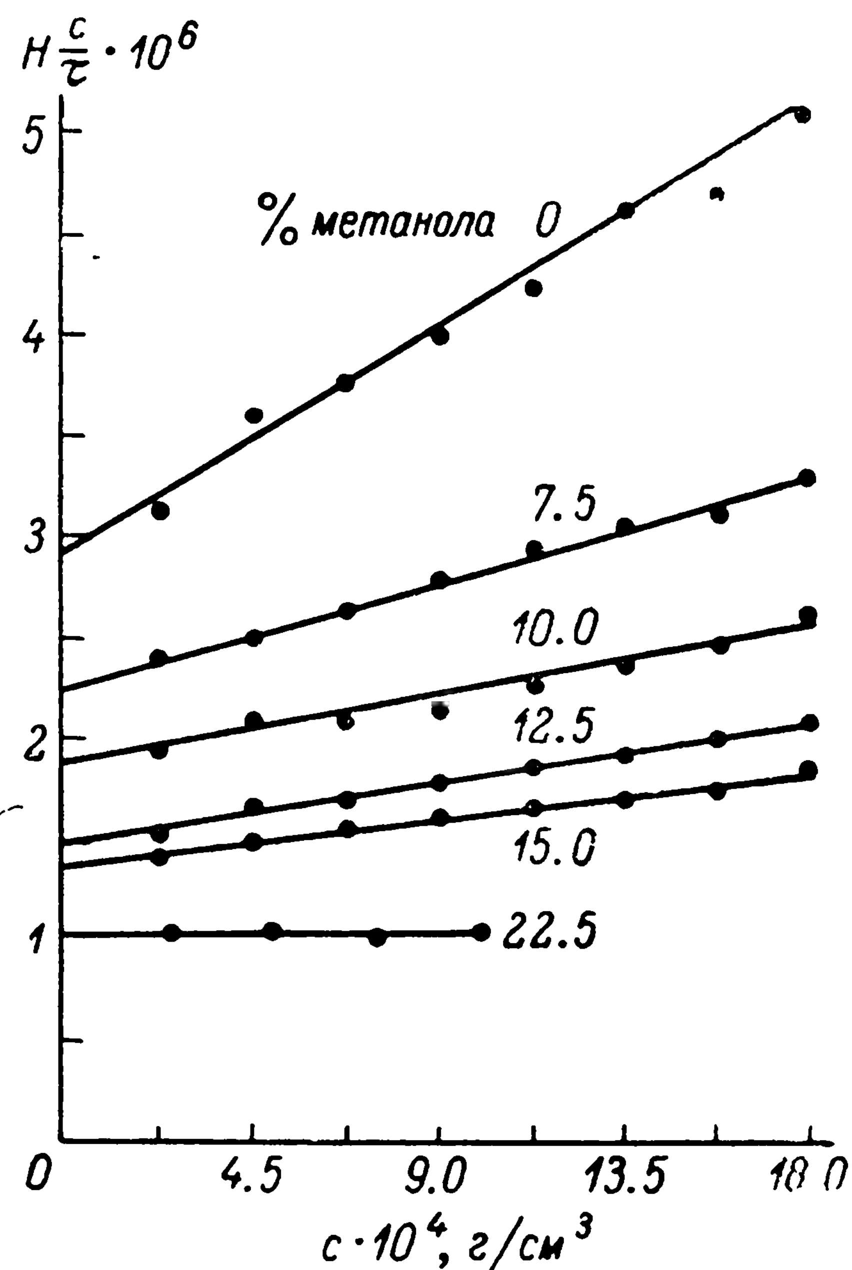


Рис. 2. Обратный удельный коэффициент экстинкции полистирола в смеси бензола и метанола.

нулю и даже отрицательной (по поводу теории см. работы [9, 10, 12]). Во всех работах, где практически используется рассеяние света для определения молекулярных весов, теперь принято определять H в опытах по лучепреломлению и находить τ для ряда концентраций, а затем строить Hc/τ как функцию c. Прямая линия, проведенная через точки наблюдения,

пересечет вертикальную ось при значении ординаты, равном $1/M$ [6].[2] Линейное соотношение сохраняется также для растворов полимеров с набором молекулярных весов. Легко показать с помощью соотношения (4′), что в этом случае пересечение с осью ординат дает обратное значение средневзвешенного молекулярного веса [15]. В качестве иллюстрации приводятся рис. 1 и 2, на которых представлены данные измерений Мак-Картни на полистироле, растворенном в различных смесях хорошего растворителя (бензола) и осаждающего вещества (метанола). На рис. 1 приведен избыточный коэффициент экстинкции (нормированный таким образом, что влияние добавочного метанола на удельный коэффициент преломления исключается) полистирола в смесях растворителей, содержащих 0, 7.5, 10.0, 12.5, 15 и 22.5 объемных процента метанола. В то время как в хорошем растворителе коэффициент экстинкции с ростом концентрации медленно растет и при больших концентрациях в самом деле становится почти постоянным, в плохом растворителе возрастание происходит быстрее, и в смеси, содержащей наибольший процент метанола, коэффициент экстинкции растет пропорционально концентрации. Если эти кривые построить в других координатах, отложив на этот раз Hc/τ как функцию c, получается ряд прямых линий (рис. 2). В этом случае бензол дает самый крутой наклон, а по мере того как растворитель становится хуже, наклон уменьшается и, наконец, для наихудшего растворителя (22.5 процента метанола) линия практически горизонтальна.

Своеобразная отличительная черта прямых линий в нашем случае состоит в том, что они пересекают ось ординат в разных точках. На первый взгляд это указывает на возрастание молекулярного веса с ростом содержания в смеси нерастворяющего вещества. Можно, однако, показать, что на самом деле этот эффект обусловлен предпочтительной адсорбцией бензола на частицах полимера [8], и его интерпретация дает количественное измерение этой адсорбции. В простых растворителях такого явления нет, кроме, может быть, истинной агломерации полимерных частиц.

IV. ЧАСТИЦЫ БОЛЬШЕГО РАЗМЕРА; РАЗБАВЛЕННЫЕ РАСТВОРЫ

Все сказанное выше основано на предположении, что излучение частицы можно представить как излучение отдельного диполя. При этом подразумевается, как мы видели, что размеры частиц малы по сравнению с длиной волны. Если частица большая, ее различные части будут находиться под действием возбуждающего поля разной величины и разной фазы, и на большом расстоянии поле излучения частицы будет представлять собой суперпозицию интерферирующих друг с другом волн, приходящих от различных ее частей. Если мы, в соответствии с этой карти-

[2] Первое применение рассеяния света для определения молекулярного веса в растворах протеинов, основанное на теории Рэлея рассеяния в среде, где взвешены сферы, видимо, принадлежит Патзейсу и Бросто [16]. Недавно мне попалась аннотация статьи Штаудингера и Хенел-Иммендёрфера [17] под названием «Определение молекулярных весов гликогенов с помощью закона Рэлея». Ее авторы еще не отдают себе отчета, что постоянную H можно определить экспериментально, не делая предположений относительно частиц и их так называемых оптических постоянных. См. также работу Рамана [18].

ной, хотим вычислить результирующее поле излучения, нам нужно знать не только разности фаз между различными элементарными волнами в точке наблюдения, но также и интенсивности поля в элементах объема, откуда каждая из этих волн исходит, поскольку это определяет их амплитуды. В общей постановке эту задачу можно решить, только получив точное решение уравнений Максвелла с соответствующими граничными условиями. Математически эта задача настолько трудная, что единственный сколько-нибудь важный и имеющий отношение к делу случай, который удается рассмотреть, — это случай однородной сферы [3, 11].[3] Такое ограничение очень частной формой частицы — разумеется, не то, что мы хотим в связи с нашей задачей. При таких обстоятельствах мы предлагаем взяться за задачу иным образом, устраняющим с самого начала ограничения на форму и структуру частицы. В рассмотрении Ми полное поле излучения представлено в итоге в виде суперпозиции полей диполя, квадруполя и более высоких мультиполей, причем все они излучают из центра сферы. Их амплитуды и фазы получаются из точного решения уравнений Максвелла. Последовательные члены ряда представляют собой по мере возрастания их номера приближение к реальности со все большей и большей точностью. Однако основная трудность в деле определения интенсивности этих мультиполей связана с тем фактом, что первоначальное поле, возбуждающее частицу, искажается его собственной электромагнитной реакцией. Эта реакция тем сильнее, чем больше оптические константы частицы отличаются от ее окружения, и искажение первичного поля становится пренебрежимо малым, когда это отличие мало. Для наших целей это приводит к мысли допустить, что в первом приближении первичное поле вообще не искажается. Тогда нам непосредственно известна сила элементарных диполей в различных элементах объема частицы и рассчитать результат суперпозиции всех элементарных волн в точке наблюдения — простое дело. Фактически именно такой метод применяется для расчета интерференционных эффектов, наблюдающихся при рассеянии рентгеновских лучей или электронов в кристаллах, жидкостях или газах. Первое приближение содержит с самого начала вклад от всех мультиполей любого порядка, но в то же самое время, будучи именно первым приближением, оно использует приближенные значения для их амплитуд и фаз. Будучи примененным к сферической частице, оно в математическом смысле соответствует перегруппировке членов в ряде Ми. После первого шага можно сделать второй шаг. Состоит он в том, что теперь искаженное первичное поле используется для расчета возбуждения элементов частицы во втором приближении, и т. д. Ниже мы сосредоточимся на первом шаге — не только потому, что высшие приближения дают громоздкие выражения, а главным образом потому, что во многих случаях, в частности путем соответствующего выбора растворителя, можно сделать разность оптических констант частицы и ее окружения столь малой, что наше первое приближение окажется достаточным.

В качестве первого примера мы рассмотрим случай гибких полимеров известного вида, молекулы которых состоят из n звеньев длиной a каждое,

---

[3] Приложение этих расчетов см. в статье Ла Мера и Барнса по коллоидальной сере [19].

которые свободно вращаются и составляют друг с другом угол, косинус которого равен p. Средний квадрат расстояния от начала до конца каждой цепочки есть

$$R^2 = na^2 \frac{1+p}{1-p}. \qquad (6)$$

Обычная формула (в пренебрежении любым взаимодействием между частями цепочки), дающая вероятность того, что конец цепочки окажется в сферическом слое с радиусом между r и $r + dr$, если начало цепочки находится в центре сферы, имеет вид

$$w(r)\, 4\pi r^2\, dr = \left(\frac{3}{4\pi R^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3}{2}\frac{r^2}{R^2}\right) 4\pi r^2\, dr. \qquad (6')$$

Если наглядно представить себе цепочку как совокупность излучателей одинаковой силы, каждый из которых расположен на пересечении двух связей, то из теории рассеяния рентгеновских лучей известно, что средняя интенсивность рассеяния в любом направлении пропорциональна

$$I = \sum_{\mu} \sum_{\nu} \frac{\sin ksr_{\mu\nu}}{ksr_{\mu\nu}}. \qquad (7)$$

Здесь s обозначает $2 \sin (\vartheta/2)$, где ϑ — угол между вторичным и первичным пучками, $\varkappa = 2\pi/\lambda$, где λ — длина волны в жидкости, окружающей частицу, а $r_{\mu\nu}$ — расстояние между излучателем μ и другим излучателем ν. Двойное суммирование производится по всем излучателям. Следует иметь в виду, что соотношение (7) не учитывает поляризации. Здесь и ниже термин «интенсивность» относится, следовательно, к наблюдаемой интенсивности с учетом поправок на влияние поляризации.

Соотношение (7) относится к молекуле определенного и неизменного размера и получается при усреднении по всем без исключения ее ориентациям в пространстве. Единственное, что еще осталось сделать в нашем случае, — это усреднить (7) во второй раз по всем формам гибкой молекулы, которые она может принимать с вероятностями, определяемыми соотношениями (6) и (6′). Окончательный результат имеет вид

$$I_{\text{ср}} = \frac{2}{x^2}\left[e^{-x} - (1 - x)\right], \qquad (8)$$

где

$$x = \frac{1}{6} \varkappa^2 s^2 R^2. \qquad (8')$$

Средняя интенсивность здесь нормирована таким образом, что она равна единице при $x = 0$, что соответствует $\vartheta = 0$, т. е. направлению первичного луча. Поскольку, согласно (8), интенсивность монотонно спадает с ростом x, следует ожидать, что в тех случаях, когда R/λ достаточно велико, рассеяние вперед будет сильнее рассеяния назад и экспериментальные данные относительно такой угловой асимметрии позволят нам

сделать выводы относительно размера молекулы полимера. Для $R = 0.1\lambda$ получается, например, что рассеяние назад на 8.2 % слабее рассеяния вперед. Наши собственные данные, так же как и результаты других экспериментаторов [13], видимо, свидетельствуют, что во многих случаях фактически наблюдаемая асимметрия получается больше, чем можно было бы ожидать на основании значения R, вычисленного для химической структуры по формуле (6). Это, стало быть, означает, что полимерная цепь оказывается более жесткой, чем можно было бы ожидать на основании предположения о свободном вращении при отсутствии взаимодействия между частицами цепи. Это, конечно, и неудивительно: ценность измерений асимметрии мы усматриваем в том факте, что таким путем мы из экспериментальных данных получаем сведения относительно истинной жесткости полимерной цепи, не опираясь при этом на сомнительные априорные предположения.

Мы предпочитаем представлять себе другие полимеры, такие как протеины, в виде жестких частиц определенной формы. Тогда суммирование в формуле (7) следует заменить интегрированием по объему частицы. Для частиц сферической формы (радиуса a) распределение интенсивности имеет вид

$$I_{\text{ср}} = \left[\frac{3}{x^2}(\sin x - x\cos x)\right]^2, \tag{9}$$

где

$$x = \varkappa s a. \tag{9'}$$

Как и прежде, оно нормировано таким образом, что $I = 1$ при $x = 0$. Это соотношение использовалось с хорошими результатами для оптического анализа пространственной структуры каучука.[4]

Легко получить формулы и для молекул другой формы. Однако, с более общей точки зрения, полезно представить соображения в следующем виде: если измерения асимметрии производились бы с жестким полимером, интенсивность (нормированную) можно было бы представить в следующем виде:

$$I = 1 - \alpha_1 s^2 + \alpha_2 s^4 - \dots \tag{10}$$

Зная коэффициенты α, можно задать вопрос, что они говорят нам о форме частицы. Если известен только коэффициент α_1 или если двучленное выражение $1 - \alpha_1 s^2$ достаточно хорошо описывает ход интенсивности от $\vartheta = 0$ до $\vartheta = 180°$, легко видеть, что мы получили сведения только о среднем размере частиц, причем в следующем смысле. Оказывается, что

$$\alpha_1 = \frac{\varkappa^2}{3}\frac{1}{V}\int r^2\,dS, \tag{10'}$$

[4] Мак-Картни сравнил (9) с численными расчетами Блумера [20], основанными на формуле Ми, и обнаружил, что (9) дает значения I_{180}/I_0 с ошибкой менее 10 % для таких больших частиц, что $2a/\lambda = 1/3$ при отношении коэффициентов преломления 1.5, и едва ощутимые ошибки для частиц даже большего размера в интервале значений коэффициентов преломления, обычно встречающихся в растворах полимеров.

где V — объем частицы, а r — расстояние от ее центра тяжести до любой точки внутри нее, причем интегрирование производится по всем элементам объема dS внутри частицы. Таким образом, определив α_1, мы узнали средний квадрат расстояний между центром тяжести и всеми точками частицы, деленный на квадрат длины волны. Узнать с помощью опытов по рассеянию света нечто большее относительно формы частицы мы можем только в том случае, если частица настолько большая, что двучленное выражение недостаточно для описания распределения интенсивности. Следующий член дает нам среднее значение четвертой степени расстояния внутри частицы. Сравнивая его с предыдущим членом, мы сможем аппроксимировать форму частицы эллипсоидом и т. д.

Можно сделать одно заключительное замечание относительно применения формулы типа (5) для определения молекулярного веса в случаях, когда можно наблюдать асимметрию рассеяния. Коэффициент экстинкции τ, фигурирующий в формулах раздела II данной статьи, вычислялся в предположении, что частицы очень малы по сравнению с длиной волны. Тогда интенсивность рассеяния пропорциональна $(1+\cos^2\vartheta)/2$ и τ можно найти, интегрируя по всем направлениям. Очевидно, что, если эффект асимметрии существует, полный истинный коэффициент экстинкции станет меньше благодаря интерференции, уменьшающей рассеяние назад по сравнению с рассеянием вперед. Фигурирующее в формуле значение τ — это то значение, которое получилось бы, если бы интерференция отсутствовала. На практике поправки легко оценить, сравнивая фактическое угловое распределение с тем, которое описывается законом $(1+\cos^2\vartheta)/2$.

V. ЭКСПЕРИМЕНТ

Применяя метод определения коэффициента экстинкции для нахождения молекулярных весов, следует сделать два измерения.

Во-первых, нужно измерить разность коэффициентов преломления раствора μ и растворителя μ_0. Единственное измерение при данной концентрации c, равной, скажем, 1 %, как правило, бывает достаточным, поскольку вообще разность $\mu - \mu_0$ очень точно пропорциональна c. Обычно для 1 %-ного раствора эта разность порядка 0.001. Нужно знать пятый десятичный знак, чтобы получить точность порядка 1 % в отношении $(\mu - \mu_0)/c$. В нашей лаборатории мы пользуемся дифференциальным рефрактометром. Он состоит из полой широкоугловой (140°) призмы, содержащей раствор и помещенной в прямоугольную ячейку, содержащую растворитель. Ячейка находится между двумя линзами (фокальное расстояние 70 см). В фокальной плоскости первой линзы находится щель, освещенная тем же самым монохроматическим светом, что и в опытах по рассеянию. В фокальной плоскости второй линзы наблюдается изображение этой щели в окуляре, снабженном проволочным микрометром. Источником монохроматического света служит ртутная дуга АН-4 с соответствующим световым фильтром. Прибор калибровался с помощью растворов сахарозы и воды. Смещение изображения щели пропорци-

онально $\mu - \mu_0$, и разность в 0.001 соответствует смещению, равному 3 мм, что вполне достаточно, чтобы обеспечить требуемую точность.

Во-вторых, нужно измерить коэффициент экстинкции. Для этой цели применялся прибор, сконструированный следующим образом. Слегка сходящийся луч монохроматического света, опять-таки полученный с помощью ртутной дуги и соответствующего фильтра, входил через дно и фокусировался во внутренней части трубки, содержащей жидкость. Свет, рассеянный под углом примерно 90° по отношению к направлению падающего луча, попадал в фотоячейку. Результирующий фототок усиливался усилителем постоянного тока (изготовленным фирмой «Photovolt corporation», Нью-Йорк), и считывались показания микроамперметра. На другую фотоячейку попадала малая часть первичного света; она служила для проверки постоянства источника света. При регулировке тока в цепи питания ртутной дуги с помощью балластного сопротивления B-47 (фирмы «General electric») это устройство давало стабильные и воспроизводимые показания прибора. Избыточное рассеяние раствора по сравнению с растворителем измерялось как разность показаний микроамперметра для трубки, наполненной раствором и чистым растворителем. При настройке усилителя, соответствующей наибольшей чувствительности, одно деление микроамперметра соответствует коэффициенту экстинкции, равному $5 \cdot 10^{-6}$ см$^{-1}$. Практически это означает, что надежные измерения осуществимы с растворами, которые рассеивают свет всего на 20 % интенсивнее чистого растворителя. В качестве иллюстрации высокой чувствительности метода Мак-Картни определил методом 90°-го рассеяния молекулярный вес сахарозы. Рис. 3 демонстрирует близкое совпадение экспериментальных значений коэффициента экстинкции со значениями, вычисленными по формуле (4) с помощью данных по осмотическому давлению. Вычисленный по данным опыта молекулярный вес получился 380, что на 10 % отличается от молекулярного веса, полученного по осмотическому давлению (342).

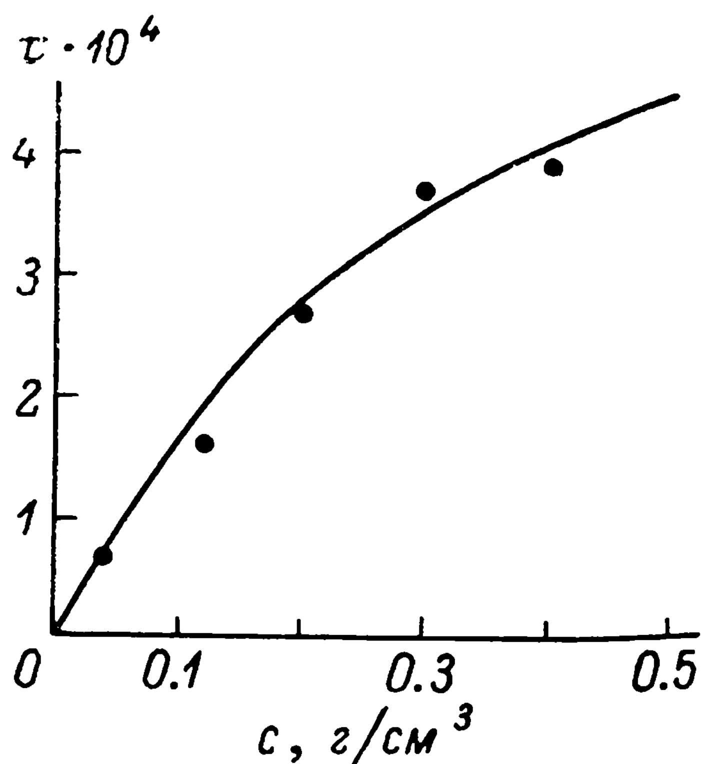


Рис. 3. Коэффициент экстинкции водных растворов сахарозы. Кривая вычислена по данным по осмотическому давлению. Точки определены по данным по рассеянию на 90°.

Абсолютное значение коэффициента экстинкции определяется с помощью стандарта — раствора полистирола в толуоле, помещенного в запаянную трубку и имеющего известный коэффициент экстинкции. Этот стандарт калибруется специальным прибором. Монохроматический параллельный световой пучок проходит сперва через маленькую прямоугольную ячейку, и свет, рассеянный исследуемыми растворами под углом 90°, попадает на фотопластинку. После того как первичный свет проходит через первую ячейку, он попадает во вторую кубическую ячейку, на-

полненную водой, в которую помещается полый куб. Три вертикальные грани куба представляют собой стеклянные плоскости; четвертая вертикальная грань открыта. Свет сначала проходит открытую грань, затем трижды отражается от трех стеклянных плоскостей и в конце концов выходит из куба и второй ячейки в направлении, перпендикулярном первичному лучу, после чего он также попадает на фотопластинку. Коэффициент отражения от каждой стеклянной пластинки, помещенной в воду, можно вычислить, зная коэффициенты преломления стекла и воды, по формулам Френеля. Поскольку этот коэффициент мал и его нужно возвести в третью степень, чтобы описать три отражения, то получившийся в результате отраженный луч имеет известную интенсивность, сравнимую с интенсивностью луча, рассеянного исследуемым раствором. Наконец, интенсивности двух пятен на фотопластинке сравниваются микрофотометром.

Чтобы судить о порядке величины эффекта, можно указать, что если у 1 %-ного раствора $\mu - \mu_0 = 10^{-3}$, постоянная в формуле (3″) оказывается порядка 10^{-6} см^2/г^2. Грубо говоря, это соответствует, согласно соотношению (3′), коэффициенту экстинкции $\tau = 10^{-3}$ см$^{-1}$ для 1 %-ного раствора полимера с молекулярным весом $M = 10^5$.

Все наши измерения асимметрии были проделаны фотографическим методом, хотя измерения с помощью фотоячейки и усилителя вполне возможны. Теперь можно скорее рекомендовать второй способ.

Параллельный луч света проходит в приборе через ячейку и попадает в «световую ловушку». С одной стороны ячейки расположена плоская стеклянная пластинка. Рассеянный свет выходит из раствора через эту пластинку и ограничивается малым круговым отверстием в металлической пластине. Он попадает на пленку, согнутую в полуокружность вокруг этого отверстия. Почернение пленки измеряется микрофотометром как функция угла рассеяния и пересчитывается в интенсивность света обычным методом. Если пользоваться такой ячейкой, то при построении кривой углового распределения следует ввести поправки на преломление рассеянного света, выходящего из ячейки.

В другом приборе используется ячейка восьмиугольного сечения. Первичный луч входит в нее через одну грань и покидает ее через параллельную грань. Три другие грани справа и слева снабжены экранами, в каждом из которых имеется малое круговое отверстие, а за ним — трубка, служащая коллиматором.

Рассеянный свет, выходящий через эти трубки, попадает на фотопленку. В этом случае измеряется только свет, рассеянный в трех направлениях — под углами 45, 90 и 135° по отношению к направлению первоначального луча. Поскольку он проходит через стеклянные пластины нормально к их плоскостям, вводить поправки на преломление не требуется.

Большинство применявшихся приборов было сконструировано П. П. Дебаем [5]. Их изготовил наш механик Х. Буш.

Эта статья представляет собой изложение (с добавлениями и сокращениями) отчетов, представленных в течение войны руководству фирмы «Office of rubber reserve reconstruction finance corporation», которая оказывала поддержку нашей программе исследований в Корнеллском университете. Сотрудниками в этом исследовании были П. П. Дебай, Ф. У. Биллмейер мл., Дж. Р. Мак-Картни и А. М. Бюхе.

Литература

1. *Birge R. T.*, Rev. Mod. Phys., 1941, **13**, 233.
2. *Cabannes P.* La diffusion moleculaire de la lumière. Paris: Presses Universitaires de France, 1929.
3. *Debye P.*, Ann. Physik, 1909, **30**, 57.
4. *Debye P.*, J. Appl. Phys., 1944, **15**, 338. (*Статья 3 раздела IV*).
5. *Debye P.*, J. Appl. Phys., 1946, **17**, 392 (описание улучшенной конструкции прибора).
6. *Doty P.*, *Zimm B. H.*, *Mark H.*, J. Chem. Phys., 1944, **12**, 144.
7. *Einstein A.*, Ann. Physik, 1910, **33**, 1275.
8. *Ewart R. H.*, *Roe C. P.*, *Debye P.*, *McCartney J. R.*, J. Chem. Phys., 1946, **14**, 687.
9. *Flory P. J.*, J. Chem. Phys., 1942, **10**, 51.
10. *Higgins M. L.*, J. Phys. Chem., 1942, **46**, 151.
11. *Mie G.*, Ann. Physik, 1908, **25**, 377.
12. *Miller A. R.*, Proc. Cambridge Phil. Soc., 1942, **38**, 109; 1943, **39**, 54, 131.
13. *Stein R. S.*, *Doty P.*, J. Amer. Chem. Soc., 1946, **68**, 159.
14. *Strutt J. W.* (*Lord Raileigh*), Phil. Mag., 1871, **41**, 107, 274, 447.
15. *Zimm B. H.*, *Doty P. M.*, J. Chem. Phys., 1944, **12**, 203.
16. *Putzeys P.*, *Brosteaux J.*, Trans. Faraday Soc., 1935, **31**, 1314.
17. *Staudinger H.*, *Henel-Immendörfer*, J. Makromol., 1944, **1**, 185.
18. *Raman C. V.*, Indian J. Phys., 1927, **2**, 1.
19. *La Mer V. K.*, *Barnes Marion D.*, J. Colloid. Sci., 1946, **1**, 71, 79.
20. *Blumer H.*, Ztschr. Physik, 1925, **32**, 119.

Статья 6

РАССЕЯНИЕ СВЕТА НЕОДНОРОДНЫМ ТВЕРДЫМ ТЕЛОМ [1]

(Совместно с А. М. Бюхе)

Развит общий метод описания рассеяния неоднородным веществом. Показано, как в опытах по рассеянию можно определить средний квадрат флуктуаций коэффициента преломления или электронной плотности и корреляционную функцию. Последняя служит мерой степени корреляции между двумя флуктуациями в зависимости от расстояния между ними.

Исследовалось рассеяние света люцитом и двумя образцами стекла. Данные опытов анализируются в терминах вышеупомянутых величин. Обнаружено, что пространственная протяженность неоднородностей в образцах люцита гораздо больше, чем в исследовавшихся образцах оптического стекла. Оказалось, что величина флуктуаций коэффициента преломления зависит от состава образца.[a]

Неоднородности твердых тел имеют важное значение для изучения таких их физических свойств, как прочность. Существует мало хороших

[1] Доложено на Шестом совещании Секции физики высокомолекулярных полимеров Американского физического общества, Нью-Йорк, 27—29 января 1949 г.

методов исследования неоднородностей, поэтому их сопоставление с физическими свойствами наталкивалось на трудности. Цель настоящей статьи — изложить метод, позволяющий изучить области неоднородности, имеющиеся в твердых телах. Он относится не к одним только твердым телам, его можно применять к жидкостям и газам.

Описываемый метод основан на способности твердых тел рассеивать электромагнитное излучение. Интенсивность луча света или рентгеновских лучей, проходящих через вещество, будет уменьшаться даже в отсутствие настоящего поглощения, поскольку некоторая часть излучения будет рассеиваться в разные стороны. Интенсивность и угловое распределение рассеянного излучения зависят от флуктуаций коэффициента преломления (или диэлектрической постоянной) в твердом теле и размеров областей, в которых эти флуктуации имеют место. Полное применение описанного ниже метода позволяет определить эти две величины. В случае рентгеновских лучей вместо флуктуаций коэффициента преломления в теории фигурируют флуктуации электронной плотности.

Для удобства читателя статья состоит из двух частей. В первой части описан метод, основанный на изучении рассеяния видимого света в твердом люците. Вторая часть содержит детальный вывод и обсуждение метода.

Результаты второй части были получены Дебаем в 1944 г., а результаты первой части — Бюхе во второй половине 1948 г. Его работа получала финансовую поддержку «Office of rubber reserve, reconstruction finance corporation», в связи с правительственной программой по синтетической резине.

ЧАСТЬ II[2]

Рассмотрим неоднородное твердое тело, в котором среднее значение диэлектрической постоянной равно ε, на которое накладываются локальные изменения η. Эти изменения η представляют быстро флуктуирующую функцию координат, среднее значение которой равно нулю. Мы хотим получить ответ на два вопроса: во-первых, сколь велики изменения η и, во-вторых, каково среднее расстояние, на котором можно считать, что величина η не изменяется заметным образом. Мы постараемся ответить на эти вопросы, наблюдая, во-первых, интенсивность света, рассеянного твердым телом, и, во-вторых, угловое распределение рассеянного света. С самого начала ясно, что даже большие флуктуации приведут к возникновению только малого коэффициента экстинкции, если расстояние, на котором η может считаться неизменным, мало́ по сравнению с длиной волны. Видно, таким образом, что в нашей теории возникают две величины: а) то, что можно назвать амплитудой η; эту величину удобно измерять средним значением η^2, которое мы будем обозначать $\overline{\eta^2}$; б) средняя

---

[2] На заседании Американского физического общества в Нью-Йорке в январе 1949 г. мы обнаружили, что независимую попытку в известной мере аналогичного исследования задачи о рассеянии, обсуждаемой здесь, предпринял Пекерис [1].

протяженность неоднородностей. Наилучший метод охарактеризовать эту протяженность, видимо, состоит в следующем. Рассмотрим две точки в твердом теле, 1 и 2, расстояние между которыми есть r. Составим произведение двух флуктуаций, η_1 и η_2, первая из которых измеряется в точке 1, а вторая — в точке 2. Затем будем перемещать точки 1 и 2 по твердому телу, сохраняя при этом расстояние r фиксированным. Таким путем мы получим большое число значений произведения $\eta_1\eta_2$ и можем найти среднее значение этого произведения, которое обозначим $\langle\eta_1\eta_2\rangle$. Очевидно, что среднее будет зависеть от расстояния r. Если $r = 0$, мы имеем $\langle\eta_1\eta_2\rangle = \overline{\eta}^2$. Для больших значений среднее от произведения будет равно нулю, поскольку в этом случае η_1 и η_2 будут изменяться совершенно независимо. Таким образом, в общем случае $\langle\eta_1\eta_2\rangle$ будет функцией расстояния r, которая принимает значение $\overline{\eta}^2$ для $r = 0$ и стремится к нулю некоторым пока не определенным образом при возрастении r. Положим

$$\langle\eta_1\eta_2\rangle = \gamma(r)\,\overline{\eta^2} \tag{1}$$

и назовем $\gamma(r)$ *корреляционной функцией* (это безразмерная величина, т. е. просто число, зависящее от расстояния). Очевидно, эта функция, спадающая от 1 до 0, определяет среднюю протяженность неоднородностей. В качестве меры их длины мы можем взять, например, значение r, при котором γ станет равным 1/2.

Если считать отношение η/ε малым, легко показать, что интенсивность света, рассеянного объемом V твердого тела, будет пропорциональна среднему от квадрата абсолютного значения следующего интеграла, взятого по всему объему ($d\tau$ — элемент объема):

$$F = \int \eta \exp(ik\mathbf{s}\mathbf{R})\,d\tau.$$

Мы обозначаем этот интеграл через F, поскольку он аналогичен величине, которую мы для рассеяния рентгеновских лучей привыкли называть *амплитудой формфактора* атома.

Интеграл берется по всему объему V; $k = 2\pi/\lambda$, где λ — длина волны в твердом теле, $\mathbf{R}$ — радиус-вектор от некоторой фиксированной точки, положение которой можно выбрать произвольным образом; наконец, $\mathbf{s}$ — вектор, который определяется направлением первичного луча и направлением наблюдения. Чтобы определить его, нужно провести единичный вектор $\mathbf{S}_0$ в направлении первичного луча и другой единичный вектор $\mathbf{S}$ в направлении вторичного луча; тогда

$$\mathbf{s} = \mathbf{S} - \mathbf{S}_0. \tag{2}$$

Отсюда следует, что длина вектора $\mathbf{s}$ равна

$$s = 2\sin(\theta/2), \tag{2'}$$

где θ — угол между первичным и вторичным лучами. Следует заметить, что сказанное выше справедливо в пренебрежении эффектами поляриза-

ции в рассеянии света. Поэтому утверждения, которые делаются ниже для интенсивности рассеяния, требуют введения поправки на поляризацию. Ее можно учесть, разделив наблюдаемую интенсивность рассеяния на $(1 + \cos^2 \theta)/2$. Без учета этого фактора интенсивность рассеянного света равна

$$i = \int\int \eta_1 \eta_2 \exp [iks(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2)] \, d\tau_1 \, d\tau_2. \quad (3)$$

Принимая во внимание, что $\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2$ есть вектор $\mathbf{r}$, соединяющий две точки, 1 и 2, и учитывая, что $\langle \eta_1 \eta_2 \rangle$ должно обратиться в нуль уже на расстояниях r, которые очень малы по сравнению с объемом V, мы получаем

$$i \infty \overline{\eta^2} V \int \gamma(r) \exp(iksr) \, d\tau. \quad (3')$$

Поскольку во многих случаях γ будет зависеть только от расстояния r, но не от направления этого вектора в пространстве, мы можем проинтегрировать по всем направлениям и получить следующий окончательный результат:[3]

$$i \sim 4\pi \overline{\eta^2} V \int_0^\infty r^2 \gamma(r) \frac{\sin ksr}{ksr} \, dr. \quad (3'')$$

Обсуждение

Пусть средний размер неоднородности так мал, что на расстоянии, на котором $\gamma(r)$ в достаточной мере отлично от нуля, величина $krs = 4\pi (r/\lambda) \sin(\theta/2)$ мала. Тогда наша формула принимает вид

$$i \infty 4\pi \overline{\eta^2} V \int_0^\infty r^2 \gamma(r) \, dr.$$

Мы приходим к выводу, что интенсивность рассеянного света пропорциональна освещенному объему, как этого и следовало ожидать. Однако самый интересный вывод, который следует из этой формулы, состоит в том, что рассеяние пропорционально произведению двух величин — $\overline{\eta}^2$ и объема:

$$\omega_0 = \int_0^\infty \gamma(r) \cdot 4\pi r^2 \, dr, \quad (4)$$

[3] Если среду, в которой γ первоначально зависело только от r, подвергнуть упругой деформации, γ станет зависеть также и от направления $\mathbf{r}$. В этом случае интенсивность рассеянного света не будет обладать центральной симметрией относительно направления первичного луча. То же самое будет иметь место и в том случае, если, например, неоднородности вытянуты вдоль одной общей оси.

который мы назовем *корреляционным объемом*. В пределе, когда неоднородности простираются на расстояния, малые по сравнению с длиной волны, в ответ входит только произведение $\bar{\eta}^2\omega_0$. Это подтверждает наше ожидание, что в данном предельном случае большие флуктуации в сочетании с малыми размерами этого объема дают такой же эффект, как и малые флуктуации в сочетании с большими размерами.

В более общем случае, когда не делается никаких предположений относительно размера неоднородностей по сравнению с длиной волны, результат можно представить в таком же виде. Интенсивность рассеянного света опять есть

$$i \backsim V\bar{\eta}^2\omega,$$

т. е. она пропорциональна произведению $\bar{\eta}^2\omega$ с той только разницей, что теперь корреляционный объем ω зависит от направления наблюдения и длины волны, поскольку в общем случае этот объем нужно определить следующим образом:

$$\omega = 4\pi \int_0^\infty \frac{\sin ksr}{ksr} r^2\gamma(r)\,dr. \qquad (4')$$

Именно эта зависимость позволяет сделать выводы относительно размеров неоднородностей, независимо от величины $\bar{\eta}^2$.

Пример. Рассмотрим в качестве примера простой частный случай функции корреляции, а именно:

$$\gamma(r) = e^{-r/a},$$

где длина a — мера протяженности неоднородностей.

Легко убедиться непосредственным расчетом, что (см. формулу (4′))

$$\omega = 4\pi \int_0^\infty \frac{\sin ksr}{ksr} r^2\gamma(r)\,dr = \frac{8\pi a^3}{(1 + k^2s^2a^2)^2} \qquad (4'')$$

и, следовательно,

$$i \backsim V\bar{\eta}^2\omega = V\bar{\eta}^2 \frac{8\pi a^3}{(1 + k^2s^2a^2)^2}.$$

Величину $1/(1 + k^2s^2a^2)^2$ мы будем называть фактором асимметрии f. В общем случае он определяется как

$$f = \omega/\omega_0 = \int_0^\infty \frac{\sin ksr}{ksr} r^2\gamma(r)\,dr \Big/ \int_0^\infty r^2\gamma(r)\,dr.$$

Мы видим, что для нашего примера f изменяется от 1 для $s = 0$ ($\theta = 0°$) до

$$f = \frac{1}{(1 + 4k^2a^2)^2} = \frac{1}{(1 + 16\pi^2a^2/\lambda^2)^2}$$

для $s = 2$ ($\theta = 180°$). Это означает, что следует ожидать 50 %-ного уменьшения интенсивности рассеяния в интервале 0—180°, если $a/\lambda = 0.051$. Мы, таким образом, можем обнаружить довольно малые корреляционные расстояния.

Абсолютное значение интенсивности рассеяния

Пока мы привели только выражение, которому должна быть пропорциональна интенсивность рассеяния, не указав коэффициента пропорциональности. Уточним наше утверждение в этом отношении. Можно показать, что отношение интенсивности света, рассеянного в объеме V под углом θ на достаточно большом расстоянии R, к интенсивности падающего света I есть

$$\frac{i}{I} = \frac{\overline{\eta^2}}{\varepsilon^2} \frac{\pi^2 V \omega}{\lambda^4 R^2} \frac{1+\cos^2\theta}{2}. \tag{5}$$

Здесь, как и выше, ω обозначает корреляционный объем (см. формулу (4')), а λ — длина волны в твердом теле. В этой формуле последний множитель учитывает влияние поляризации.

Интегрируя (5) по всем направлениям в пространстве, можно получить выражение для коэффициента экстинкции τ. Таким путем получается формула, которая дает простую зависимость от длины волны только для предельного случая, когда размеры корреляционного объема малы по сравнению с длиной волны. При этом получается известный закон Рэлея $\tau \sim 1/\lambda^4$, и нужно ожидать, что при падающем белом свете рассеянный свет окажется голубым. Из формулы (5) легко видеть, что при больших размерах корреляционного объема цвет рассеянного света будет больше приближаться к белому. В предельном случае малых размеров интегрирование по всем направлениям в пространстве дает выражение

$$\tau = \frac{8\pi^3}{3} \frac{\overline{\eta^2}\omega_0}{\varepsilon^2\lambda^4} \tag{6}$$

для коэффициента экстинкции τ, где предельный корреляционный объем определяется формулой (4), а λ — длина волны в твердом теле. Для частного случая нашего примера, когда корреляционная функция $\gamma = e^{-r/a}$, мы получили бы для малых значений a/λ

$$\tau = \frac{64\pi^4}{3} \frac{\overline{\eta^2}a^3}{\varepsilon^2\lambda^4}. \tag{6'}$$

Выражение же для любых значений a/λ получается в виде

$$\tau = 32\pi^4 \frac{\overline{\eta^2}a^3}{\varepsilon^2\lambda^4} \left[\frac{(b+2)^2}{b^2(b+1)} - \frac{2(b+2)}{b^3} \ln(b+1) \right], \tag{6''}$$

где

$$b = 4k^2a^2 = \frac{16\pi^2}{\lambda^2} a^2.$$

Как определить корреляционную функцию $\gamma(r)$ из опытов по угловому распределению интенсивности рассеянного света

Мы получили следующее выражение для отношения интенсивности рассеянного света i к первичной интенсивности I (см. формулу (5)):

$$\frac{i}{I}=\frac{\overline{\eta^2}}{\varepsilon^2}\frac{\pi^2 V}{\lambda^4 R^2}\frac{1+\cos^2\theta}{2}\omega.$$

Здесь корреляционный объем ω связан с корреляционной функцией $\gamma(r)$ формулой (4'):

$$\omega=4\pi\int_0^\infty\frac{\sin ksr}{ksr}r^2\gamma(r)\,dr.$$

Вместо самого угла θ мы можем пользоваться переменной $s=2\sin(\theta/2)$ и построить график наблюдаемых значений i как функцию этой переменной s. После этого можно построить график новой функции Φ, которая определяется следующим образом:

$$\Phi=\frac{si}{\lambda I}\Bigg/\frac{\pi}{4}\frac{V}{\lambda^4 R^2}\frac{1+\cos^2\theta}{2}. \tag{7}$$

Она имеет размерность квадрата длины. На самом же деле мы определяем функцию Φ, положив

$$\Phi=\frac{2\overline{\eta^2}}{\varepsilon^2}ks\omega=4\pi\frac{\overline{\eta^2}}{\varepsilon^2}\frac{s}{\lambda}\omega. \tag{7'}$$

Из определения ω явствует, что Φ — функция отношения s/λ. Поэтому лучше построить график зависимости Φ от этой переменной. Фактически это означает, что, если измерять угловое распределение интенсивности для разных длин волн, мы получим только одну кривую для Φ, если ее построить не как функцию s, а как функцию s/λ. Обозначим эту новую переменную через σ, так что

$$\sigma=s/\lambda. \tag{8}$$

Φ как функция σ и определяется на опыте (см. формулу (7)).

Мы, таким образом, имеем

$$\Phi(\sigma)=4\pi\frac{\overline{\eta^2}}{\varepsilon^2}\sigma\omega=8\pi\frac{\overline{\eta^2}}{\varepsilon^2}\int_0^\infty r\gamma(r)\sin(2\pi\sigma r)\,dr. \tag{9}$$

Это интегральное уравнение сразу решается с помощью преобразования Фурье, и мы получаем

$$2\pi\frac{\overline{\eta^2}}{\varepsilon^2}r\gamma(r)=\int_0^\infty\Phi(\sigma)\sin(2\pi r\sigma)\,d\sigma. \tag{10}$$

Единственное, что осталось теперь сделать, чтобы определить корреляционную функцию γ, это построить кривую зависимости $\Phi(\sigma)$, выбрать значение r, построить произведение $\Phi(\sigma)\sin(2\pi r\sigma)$ и определить площадь под этой кривой от $\sigma=0$ до $\sigma=\infty$. Эта площадь равна произведению $2\pi(\overline{\eta}^2/\varepsilon^2)\,r\gamma(r)$. Таким путем находится $\gamma(r)$, соответствующее выбранному нами определенному значению r. Повторяя эту процедуру для других значений r, мы получаем всю кривую.

Очевидно, эта процедура имеет практическую ценность лишь коль скоро неоднородности так велики, что имеет место выраженный эффект асимметрии. Иначе при данной длине волны λ мы не можем исследовать достаточно большой интервал значений σ, чтобы определить с достаточной точностью функцию $\Phi(\sigma)$.[4]

Можно ожидать, что в нашем случае рассеяния света размеры неоднородностей иногда могут оказаться слишком маленькими для этой цели. Важно знать, какие выводы можно сделать в таком случае. Чтобы ответить на этот вопрос, мы можем взять выражение (4′) для корреляционного объема и разложить функцию $(\sin ksr)/ksr$ под знаком интеграла в ряд. Это дает

$$\omega=\omega_0\left(1-\frac{1}{3!}k^2s^2\overline{r^2}+\frac{1}{5!}k^4s^4\overline{r^4}-\ldots\right), \tag{11}$$

где мы ввели следующие обозначения:

$$\begin{aligned}\overline{r^2}&=\frac{1}{\omega_0}\int\limits_0^\infty r^2\gamma(r)\,4\pi r^2\,dr,\\ \overline{r^4}&=\frac{1}{\omega_0}\int\limits_0^\infty r^4\gamma(r)\,4\pi r^2\,dr.\end{aligned} \tag{11′}$$

Окончательно для интенсивности рассеяния, деленной на интенсивность первичного луча, мы получаем

$$\frac{i}{I}=\frac{\overline{\eta^2}}{\varepsilon^2}\,\frac{\pi V\omega_0}{\lambda^4R^2}\,\frac{1+\cos^2\theta}{2}\left(1-\frac{1}{3!}k^2\overline{r^2}s^2+\frac{1}{5!}k^4\overline{r^4}s^4-\ldots\right). \tag{12}$$

Свои экспериментальные результаты мы всегда можем представить рядом следующего вида:

$$\frac{i}{I}=A\,\frac{1+\cos^2\theta}{2}\,(1-\alpha s^2+\beta s^4-\ldots). \tag{12′}$$

Сравнение (12) и (12′) показывает, что абсолютная интенсивность рассеяния, мерой которой служит величина A, определяется произведением

---

[4] Описанная процедура совпадает с той, которая применяется при анализе рассеяния рентгеновских лучей в жидкостях и дает так называемую радиальную функцию распределения жидкости.

$\tilde{\eta}^2\omega_0$. Коль скоро удается наблюдать угловую асимметрию, возникает возможность определить коэффициенты α, β, ... Дело может ограничиться определением только первого из них, если асимметрия мала; если же она более выражена, удастся определить большее их число. Если известен один только коэффициент α, то с помощью него находится только величина $\bar{r}^2$ как мера протяженности неоднородностей. Чем больше, однако, известно таких коэффициентов, тем больше мы узнаем относительно деталей поведения корреляционной функции $\gamma(r)$. Задачу получения приближенного выражения для $\gamma(r)$, если известны $\bar{r}^2$, $\bar{r}^4$ и т. д., можно поставить математически. Нам представляется, что на данной стадии нет необходимости ее обсуждать. Может быть, достаточно заметить, что при анализе кривой распределения молекулярных весов полимера возникает та же самая проблема.

С другой стороны, нужно сказать, что все наше рассмотрение относится также и к рассеянию рентгеновских лучей (при надлежащей интерпретации η как величины, пропорциональной электронной плотности). Оно дает, таким образом, теорию *малоуглового рассеяния рентгеновских лучей*, которое может быть существенным при размерах неоднородностей около 150 Å или меньше, когда видимый свет уже не пригоден для анализа. Рассеяние рентгеновских лучей на большие углы дает сведения о неоднородностях атомного масштаба.

Литература

1. *Pekeris L.*, Phys. Rev., 1947, **71**, 268.

Статья 7

УГЛОВАЯ АСИММЕТРИЯ КРИТИЧЕСКОЙ ОПАЛЕСЦЕНЦИИ ЖИДКИХ СМЕСЕЙ

Поступила в редакцию
9 марта 1959 г.

Видимый свет, рассеянный однокомпонентной однородной жидкостью вблизи критической точки или же однородной смесью двух жидкостей вблизи критической температуры смеси, обнаруживает угловую асимметрию, тем более выраженную, чем ближе температура к критической. Показано, как в случае обыкновенных молекул эту асимметрию можно использовать для измерения радиуса действия молекулярных сил. В случае молекул полимеров наблюдаемую асимметрию можно использовать как метод определения размеров клубков полимеров, когда они слишком малы для применения обычных методов определения асимметрии рассеяния, пригодных для разбавленных растворов.

1. Однокомпонентная система

Происхождение угловой асимметрии при сильном рассеянии света, которую можно наблюдать в жидкостях вблизи критической точки, обсуждалось в докладе на Конференции по некристаллическим твердым телам, происходившей в Университете Альфреда с 3 по 6 сентября 1958 г.[1]

Было показано, что работа, требующаяся для образования флуктуации плотности, зависит не только от среднего квадрата амплитуды, а также и от среднего квадрата локального градиента этой флуктуации. По своему происхождению последний член аналогичен поверхностной энергии, возникающей, когда поверхность конечной плотности граничит с вакуумом. При обычных обстоятельствах добавочный член в выражении для работы очень мал по сравнению со стандартным первым членом, обусловленным сжимаемостью, однако вблизи критической точки сжимаемость становится очень большой и, следовательно, работа сжатия, требующаяся для создания флуктуаций плотности данной амплитуды, — очень малой. При таких особых условиях член, пропорциональный квадрату локального градиента, становится существенным.

Чтобы связать флуктуации плотности с интенсивностью рассеянного света, наблюдающейся под определенным углом θ между первичным и рассеянным лучами, удобно разложить локальные флуктуации в интеграл Фурье. Отсюда видно в качестве первого условия, что единственная компонента Фурье, определяющая интенсивность для угла θ, — это та, для которой волновой фронт действует как зеркало, отражающее первичный луч, так что оба луча составляют с отражающей плоскостью одинаковые углы, равные $\theta/2$. Вторым условием является следующая связь между длиной волны той единственной компоненты Фурье флуктуации, которая здесь существенна, и длиной световой волны:

$$1/\Lambda = s/\lambda, \quad s = 2 \sin (\theta/2). \tag{1}$$

Это есть в точности условие Брэгга для последовательности отражающих плоскостей, расстояние между которыми равно Λ. Наконец, в-третьих, интенсивность рассеянного света пропорциональна квадрату амплитуды этой компоненты Фурье.

Разумеется, физическая интерпретация разложения в интеграл Фурье заключается в том, что тепловое движение в жидкости есть суперпозиция ультразвуковых волн с различными длинами волн и направлениями распространения. Можно, таким образом, сказать, что интенсивность света, рассеянного в определенном направлении θ, пропорциональна и является мерой квадрата амплитуды одной из этих ультразвуковых волн, распространяющихся в определенном направлении и имеющих определенную длину волны Λ, связанную с θ соотношением (1). Если поправочным членом, связанным с градиентом плотности флуктуаций, можно пренебречь,

[1] Труды конференции выйдут в виде отдельной книги в издательстве «John Wiley and Sons» (New York).

то в силу закона равнораспределения все эти ультразвуковые волны имеют одинаковые амплитуды. Это немедленно приводит к классическому выражению Эйнштейна для интенсивности света, рассеянного однородной жидкостью.

Если же поправочным членом пренебречь нельзя, работа по созданию периодической флуктуации с длиной волны Λ опять пропорциональна квадрату амплитуды флуктуации, но теперь она имеет множитель, состоящий из двух частей. Первая — это обычное слагаемое, связанное со сжимаемостью, вторая пропорциональна $1/\Lambda^2$ и, следовательно, зависит от угла θ, согласно соотношению Брэгга (1).

Если теперь снова применить закон равнораспределения, средние тепловые амплитуды ультразвуковых волн будут убывать с уменьшением длины волны Λ. Согласно закону Брэгга (1), это означает уменьшение интенсивности с ростом угла θ. Это явление, однако, можно наблюдать, если мала первая часть множителя в выражении для работы по образованию флуктуации плотности, т. е. только если наблюдения производятся вблизи критической точки.

В строгое определение второго поправочного члена входит параметр l размерности длины, так что этот член оказывается пропорциональным l^2/Λ^2. Эту длину l можно назвать радиусом молекулярного взаимодействия между двумя молекулами. Он определяется следующим образом. Пусть потенциальная энергия взаимодействия между двумя молекулами зависит только от взаимного расстояния между ними r. Если обозначить эту энергию как $-\varepsilon(r)$, длина l определяется как

$$l^2 = \int r^2 \varepsilon(r)\, dr \Big/ \int \varepsilon(r)\, dr. \qquad (2)$$

Здесь интегрирование производится по всему пространству ($d\tau$ — элемент объема) от значения r, отвечающего «контакту» молекул, до $r = \infty$. Это, конечно, всего лишь приближенное описание взаимодействия молекул. Приняв это приближение и следуя классическим рассуждениям Ван-дер-Ваальса, опять приближенным, получаем явное выражение для интенсивности рассеяния как функции угла рассеяния. Основной вывод состоит в том, что, согласно этой формуле, скажем, радиус взаимодействия в 5—10 Å уже достаточно велик, чтобы обеспечить заметную и хорошо наблюдаемую угловую асимметрию при измерении светом с длиной волны в 3000 Å, если при этом производить измерение при температурах не более 0.1—0.01° выше критической.

На весь этот эффект можно посмотреть, казалось бы, и с совсем иной точки зрения. Чтобы найти угловое распределение рассеянного света, недостаточно знать амплитуду флуктуаций плотности. Требуется знать также, какая корреляция существует между двумя отстоящими друг от друга точками пространства. Мерой корреляции служит корреляционная функция $C(r)$, представляющая собой среднее от произведения флуктуаций Δ_A и Δ_B в двух точках, A и B, расстояние между которыми равно r, деленному на средний квадрат флуктуации. Именно эта функция определяет угловое распределение интенсивности, которое есть по суще-

ству образ Фурье от этой функции. Таким же образом, как мы ввели радиус действия молекулярных сил l, можно ввести радиус корреляции

$$L^2 = \int r^2 C(r)\,dr \Big/ \int C(r)\,dr. \tag{3}$$

Оказывается, что между L и l имеется простая связь. Представим себе, что опыты по рассеянию света производятся в жидкости (газе) при постоянной плотности, равной критической, и при понижении температуры T до тех пор, пока она не станет равной критической температуре T_c. При таких условиях теория дает соотношение следующего вида:

$$L^2 = l^2/(\tau - 1), \tag{4}$$

где τ — приведенная температура T/T_c. Таким образом, весь эффект можно описать, сказав, что при приближении температуры к критической возрастает не только амплитуда флуктуаций, а также и их корреляционный радиус. Это значит, что расстояние, на котором поддерживается определенная флуктуация, становится все больше и больше, по мере того как температура приближается к критической. Поскольку множитель $1/(\tau - 1)$ может быть сделан большим, ясно, почему можно измерить малый радиус действия l в интерференционных опытах со светом с гораздо большей длиной волны λ.[2]

2. Двухкомпонентная система; свободная энергия

Пусть имеется смесь двух жидкостей, 1 и 2, состоящая из N_1 молекул сорта 1 и N_2 молекул сорта 2. Будем, далее, считать, что смесь не однородна, а ее состав меняется от точки к точки случайным образом. Чтобы выяснить, насколько велики спонтанные флуктуации состава, вычислим сначала свободную энергию Гельмгольца описанной смеси.

Для изменения энтропии $S - S_0$ при смешивании двух жидкостей мы примем следующее выражение:

$$S - S_0 = -k \int (n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2)\,d\tau. \tag{5}$$

Здесь k — постоянная Больцмана, n_1 и n_2 — концентрации, т. е. числа молекул в 1 см^3, а φ_1 и φ_2 — два относительных объема, равные

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= \frac{n_1\omega_1}{n_1\omega_1 + n_2\omega_2} = n_1\omega_1, \\ \varphi_2 &= \frac{n_2\omega_2}{n_1\omega_1 + n_2\omega_2} = n_2\omega_2, \end{aligned} \tag{6}$$

[2] Важность учета корреляций уже давно подчеркнул Цернике в своих работах [1] (см. также работы Орнштейна и Цернике [2]). Представление теплового движения в жидкостях в виде суперпозиции звуковых волн ввел Бриллюэн [3] для расчета рассеяния электромагнитного излучения. Рассеяние света ультразвуковыми волнами, возбужденными искусственным образом, исследовали экспериментально Дебай и Сирс [4]. Роль градиента флуктуаций при рассеянии вблизи критической точки впервые подчеркнул Рокар [5].

где ω_1 и ω_2 — объемы, занятые одной молекулой либо сорта 1, либо сорта 2. Мы считаем эти объемы постоянными параметрами и, таким образом, пренебрегаем возможным изменением объема при смешении. Мы здесь ввели относительные объемы, а не молярные отношения, как этого требовала бы классическая теория, поскольку, по нашему мнению, они лучше отражают те обстоятельства, которые учитывает теория, особенно в том случае, когда одна из компонент есть полимер.[3] Все величины мы будем выражать через относительные объемы. Поскольку

$$n_1 = \varphi_1/\omega_1, \; n_2 = \varphi_2/\omega_2, \tag{7}$$

мы перепишем выражение для энтропии в следующем виде:

$$S - S_0 = -k \int \left(\frac{\varphi_1}{\omega_1} \ln \varphi_1 + \frac{\varphi_2}{\omega_2} \ln \varphi_2 \right) d\tau. \tag{5'}$$

При вычислении энергии будем считать, что взаимодействие между двумя молекулами зависит только от расстояния между их центрами r. Пусть $-\varepsilon_{11}(r)$ — потенциальная энергия взаимодействия между двумя молекулами сорта 1. Мы хотим учесть то обстоятельство, что в рассматриваемом объеме число молекул в 1 см^3 не постоянно, а является переменной величиной. Если пока ограничиться рассмотрением взаимодействия между одной центральной молекулой сорта 1, т. е. молекулой, центр которой расположен в начале координат, и окружающими молекулами того же сорта, то мы можем написать

$$n_1 = n_1^0 + \left[\xi \left(\frac{\partial n_1}{\partial x} \right)_0 + \ldots \right] + \frac{1}{2} \left[\xi^2 \left(\frac{\partial^2 n_1}{\partial x^2} \right)_0 + \ldots \right] + \ldots, \tag{8}$$

где ξ, η, ζ — оси прямоугольной системы координат. Потенциальная энергия взаимодействия E_{11} одной молекулы сорта 1 с окружающими молекулами того же сорта есть

$$E_{11} = -\int \varepsilon_{11} n_1 \, d\tau = -n_1^0 \int \varepsilon_{11} \, d\tau - \frac{1}{6} (\Delta n_1)_0 \int r^2 \varepsilon_{11} \, d\tau. \tag{9}$$

Здесь $d\tau$ — элемент объема, Δ — оператор Лапласа, а интегрирование производится по всем молекулам, окружающим центральную молекулу. Обозначим первый интеграл через W_{11} и выразим второй, вводя длину l_{11} посредством соотношений

$$W_{11} = \int \varepsilon_{11} \, d\tau, \; l_{11}^2 W_{11} = \int r^2 \varepsilon_{11} \, d\tau. \tag{10}$$

Те же самые рассуждения можно применить к центральной молекуле сорта 1, но взаимодействующей с молекулами сорта 2, а также и к центральной молекуле сорта 2, взаимодействующей либо с молекулами

[3] См. книги Хильдебранда и Скотта [6] и Флори [7].

сорта 1, либо с молекулами сорта 2. Для потенциальных энергий, описывающих эти взаимодействия, справедливы следующие соотношения:

$$E_{11} = -W_{11}[n_{11} + (l_{11}^2/6)\,\Delta n_1],$$
$$E_{12} = -W_{12}[n_2 + (l_{12}^2/6)\,\Delta n_2],$$
$$E_{21} = -W_{21}[n_1 + (l_{21}^2/6)\,\Delta n_1],$$
$$E_{22} = -W_{22}[n_2 + (l_{22}^2/6)\,\Delta n_2].$$

Здесь мы опустили индексы 0; все операции дифференцирования относятся к центру центральной молекулы. Очевидно также, что

$$W_{12} = W_{21},\; l_{12} = l_{21}. \tag{10'}$$

Теперь мы можем следующим образом выразить через индивидуальные энергии взаимодействия E_{ij} удвоенную полную потенциальную энергию U взаимодействия молекул смеси:

$$2U = \int [n_1(E_{11} + E_{12}) + n_2(E_{21} + E_{22})]\,d\tau. \tag{11}$$

Здесь $d\tau$ означает элемент объема нашей смеси. Подставляя в (11) значения E_{ij} и вводя опять относительные объемы φ, мы получаем

$$-2U = \int d\tau \left[\frac{W_{11}}{\omega_1^2}\varphi_1^2 + \frac{W_{22}}{\omega_2^2}\varphi_2^2 + 2\frac{W_{12}}{\omega_1\omega_2}\varphi_1\varphi_2\right] +$$
$$+\frac{1}{6}\int d\tau\left[\frac{W_{11}}{\omega_1^2}l_{11}^2\varphi_1\Delta\varphi_1 + \frac{W_{22}}{\omega_2^2}l_{22}^2\varphi_2\Delta\varphi_2 + \frac{W_{12}}{\omega_1\omega_2}l_{12}^2(\varphi_1\Delta\varphi_2 + \varphi_2\Delta\varphi_1)\right]. \tag{11'}$$

Две компоненты до смешения имели потенциальную энергию U_0, которая определяется соотношением

$$-2U_0 = (N_1^2/V_1)\,W_{11} + (N_2^2/V_2)\,W_{22}. \tag{12}$$

Здесь N_1 и N_2 — числа молекул, а V_1 и V_2 — объемы, занимаемые чистыми компонентами. Поскольку

$$N_1/V_1 = 1/\omega_1,\; N_2/V_2 = 1/\omega_2$$

и

$$N_1 = \int \frac{\varphi_1}{\omega_1}\,d\tau,\; N_2 = \int \frac{\varphi_2}{\omega_2}\,d\tau,$$

где интегрирование производится по всему объему смеси, т. е. по тому же самому объему, что и в (11'), мы можем переписать (12) в следующем виде:

$$-2U_0 = \int\left(\varphi_1\frac{W_{11}}{\omega_1^2} + \varphi_2\frac{W_{22}}{\omega_2^2}\right)d\tau. \tag{12'}$$

Разность выражений (11′) и (12′) и есть избыточная энергия смеси по сравнению с энергией раздельных компонент. Она оказывается равной

$$U - U_0 = \int d\tau \left[\left(\frac{W_{11}}{\omega_1^2} + \frac{W_{22}}{\omega_2^2} - 2\frac{W_{12}}{\omega_1\omega_2} \right) \frac{\varphi_1\varphi_2}{2} - \right.$$

$$\left. - \frac{1}{12} \left(\frac{W_{11}}{\omega_1^2} l_{11}^2 \varphi_1 \Delta\varphi_1 + \frac{W_{22}}{\omega_2^2} l_{22}^2 \varphi_2 \Delta\varphi_2 + \frac{W_{12}}{\omega_1\omega_2} (\varphi_1 \Delta\varphi_2 + \varphi_2 \Delta\varphi_1) \right) \right]. \quad (13)$$

Осталось только скомбинировать выражение для энтропии (5′) и для энергии (13). Для избыточной свободной энергии смеси по сравнению со свободной энергией двух раздельных компонент, которую мы обозначим через F, мы получаем

$$\frac{F}{kT} = \frac{1}{kT} \left[(U - U_0) - T(S - S_0) \right] = \int d\tau (\Phi + \Phi^*), \quad (14)$$

где

$$\Phi = \frac{\varphi_1}{\omega_1} \ln \varphi_1 + \frac{\varphi_2}{\omega_2} \ln \varphi_2 + \frac{1}{2kT} \left(\frac{W_{11}}{\omega_1^2} + \frac{W_{22}}{\omega_2^2} - 2\frac{W_{12}}{\omega_1\omega_2} \right) \varphi_1\varphi_2,$$

$$\Phi^* = - \frac{1}{12kT} \left[\frac{W_{11}}{\omega_1^2} l_{11}^2 \varphi_1 \Delta\varphi_1 + \frac{W_{22}}{\omega_2^2} l_{22}^2 \varphi_2 \Delta\varphi_2 + \right.$$

$$\left. + \frac{W_{12}}{\omega_1\omega_2} l_{12}^2 (\varphi_1 \Delta\varphi_2 + \varphi_2 \Delta\varphi_1) \right]. \quad (14')$$

Слагаемое Φ^*, очевидно, представляет собой вклад в свободную энергию от локальных градиентов состава.

3. Двухкомпонентные системы; рассеяние света

Тепловые спонтанные флуктуации состава малы. Обозначим относительные объемы в совершенно однородной смеси через φ_1^0 и φ_2^0. Вспоминая, что, по определению, сумма этих величин всегда равна единице, мы можем выразить флуктуации через одну единственную величину η, меняющуюся от точки к точке:

$$\varphi_1 = \varphi_1^0 + \eta, \quad \varphi_2 = \varphi_2^0 - \eta. \quad (15)$$

Интеграл от так определенной величины η по объему смеси тождественно равен нулю.

Разложим величины Φ и Φ^* в (14′) по степеням η, ограничившись членами второго порядка:

$$\Phi = \left(\frac{\varphi_1^0}{\omega_1}\ln\varphi_1^0 + \frac{\varphi_2^0}{\omega_2}\ln\varphi_2^0 + \frac{\Omega}{2kT}\varphi_1^0\varphi_2^0\right) +$$
$$+ \left[\frac{1}{\omega_1}(1+\ln\varphi_1^0) - \frac{1}{\omega_2}(1+\ln\varphi_2^0) - \frac{\Omega}{2kT}(\varphi_1^0-\varphi_2^0)\right]\eta +$$
$$+ \left(\frac{1}{\omega_1}\frac{1}{\varphi_1^0} + \frac{1}{\omega_2}\frac{1}{\varphi_2^0}\right)\frac{\eta^2}{2} - \frac{\Omega}{2kT}\eta^2, \qquad (16)$$
$$\Phi^* = -\frac{1}{12kT}\left[\left(\frac{W_{11}}{\omega_1^2}l_{11}^2 - \frac{W_{12}}{\omega_1\omega_2}l_{12}^2\right)\varphi_1^0 -\right.$$
$$\left.-\left(\frac{W_{22}}{\omega_2^2}l_{22}^2 - \frac{W_{21}}{\omega_1\omega_2}l_{21}^2\right)\varphi_2^0\right]\Delta\eta - \frac{H}{2kT}\eta\Delta\eta.$$

Здесь введены сокращенные обозначения:

$$\Omega = \frac{W_{11}}{\omega_1^2} + \frac{W_{22}}{\omega_2^2} - 2\frac{W_{12}}{\omega_1\omega_2},$$
$$H = \frac{1}{6}\left(\frac{W_{11}}{\omega_1^2}l_{11}^2 + \frac{W_{22}}{\omega_2^2}l_{22}^2 - 2\frac{W_{12}}{\omega_1\omega_2}l_{12}^2\right). \qquad (16')$$

В нижеследующих формулах мы будем опускать индекс 0 и обозначать через φ_1 и φ_2 относительные объемы в однородной смеси. Учтем, далее, что интеграл от величины η по объему равен нулю и что при интегрировании по частям

$$\int \eta\Delta\eta\, d\tau = -\int (\mathrm{grad}\,\eta)^2\, d\tau + \int \eta\frac{\partial\eta}{\partial n}\, d\sigma$$

мы можем пренебречь вторым членом как описывающим вклад от поверхности, не представляющий здесь для нас интереса. То же самое относится к интегралу от $\Delta\eta$, который также можно преобразовать в поверхностный. Принимая все это во внимание, мы приводим (14) к следующему виду:

$$\frac{F}{kT} = \int d\tau\left[\left(\frac{\varphi_1}{\omega_1}\ln\varphi_1 + \frac{\varphi_2}{\omega_2}\ln\varphi_2 + \frac{\Omega}{2kT}\varphi_1\varphi_2\right) +\right.$$
$$\left.+\left(\frac{1}{\omega_1}\frac{1}{\varphi_1} + \frac{1}{\omega_2}\frac{1}{\varphi_2} - \frac{\Omega}{kT}\right)\frac{\eta^2}{2} + \frac{H}{kT}(\mathrm{grad}\,\eta)^2\right]. \qquad (17)$$

Вспомним теперь сказанное в разделе 1 относительно бриллюэновской интерпретации рассеяния как отражения. В том случае шла речь об отражении от ультразвуковых волн, здесь же, разумеется, — от волн концентрации. Мы видим, что интенсивность света, рассеянного в некотором направлении θ, определяется только волной с длиной волны Λ, удовлетворяющей условию Брэгга (1):

$$1/\Lambda = s/\lambda, \quad s = 2\sin(\theta/2).$$

Рассматривая только это направление, мы можем представить η в виде

$$\eta = \eta_0 \sin\left(2\pi \frac{x}{\Lambda}\right),$$

где x — координата, перпендикулярная отражающему волновому фронту. Выполняя интегрирование в (14) по объему V, мы получаем

$$\frac{F}{VkT} = \left(\frac{\varphi_1}{\omega_1} \ln \varphi_1 + \frac{\varphi_2}{\omega_2} \ln \varphi_2 + \frac{\Omega}{2kT} \varphi_1\varphi_2\right) + \\ + \frac{\eta_0^2}{4}\left(\frac{1}{\omega_1}\frac{1}{\varphi_1} + \frac{1}{\omega_2}\frac{1}{\varphi_2} - \frac{\Omega}{kT} + 4\pi^2 \frac{H}{kT}\frac{s^2}{\lambda^2}\right). \tag{18}$$

В этой формуле последний член в множителе, выражающем квадрат амплитуды флуктуации, обусловлен тем обстоятельством, что мы учли возможное влияние локальных градиентов флуктуаций состава. Первый член непосредственно связан с формулой Эйнштейна [8].

Принимая для однородной смеси соотношение

$$\frac{F}{kT} = N_1 \ln \varphi_1 + N_2 \ln \varphi_2 + \frac{\Omega}{2kT} \frac{N_1\omega_1 N_2\omega_2}{N_1\omega_1 + N_2\omega_2}, \tag{19}$$

вытекающее из формулы (13), мы получаем, дифференцируя по N_1, следующее выражение для химического потенциала ψ_1 компоненты 1:

$$\psi_1/kT = \ln(1-\varphi_2) + (1 - 1/x)\,\varphi_2 + (\Omega/2kT)\,\omega_1\varphi_2^2, \tag{20}$$

где x обозначает отношение ω_2/ω_1. Согласно обычным термодинамическим соотношениям, отношение ψ_1/kT равно взятому с обратным знаком произведению осмотического давления P, деленного на kT, и объема ω_1, занятого одной молекулой компоненты 1:

$$\frac{P\omega_1}{kT} = -\ln(1-\varphi_2) - \left(1 - \frac{1}{x}\right)\varphi_2 - \frac{\Omega}{2kT}\omega_1\varphi_2^2. \tag{21}$$

Известно, что, согласно этому соотношению, кривая зависимости осмотического давления от доли объема второй компоненты есть резкая функция параметра Ω/kT. Вычисляя первую и вторую производные от (21) по φ_2 и приравнивая их нулю, мы находим, что эта кривая имеет точку перегиба с горизонтальной касательной, когда температура понижается настолько, что

$$\frac{\omega_1\Omega}{kT} = \left(\frac{\omega_1\Omega}{kT}\right)_{\text{крит}} = \left(1 + \frac{1}{\sqrt{x}}\right)^2. \tag{22}$$

Значение φ_2 в этой точке есть

$$\varphi_2 = (\varphi_2)_{\text{крит}} = \frac{1}{1+\sqrt{x}}. \tag{22'}$$

Соотношения (22) и (22′) определяют из формулы (19) для свободной энергии критическую температуру и критический относительный объем второй компоненты. При температурах ниже критической имеются две фазы, соприкасающиеся друг с другом.

Из формулы (21) следует, что

$$\frac{1}{\varphi_2}\frac{\partial}{\partial\varphi_2}\left(\frac{P}{kT}\right)=\frac{1}{\omega_1\varphi_1}+\frac{1}{\omega_2\varphi_2}-\frac{\Omega}{kT}. \tag{23}$$

Это значит, что вместо (18) можно также написать

$$\frac{F}{VkT}=\frac{F_0}{VkT}+\frac{1}{4}\left(\frac{\eta_0}{\varphi_2}\right)^2\left[\varphi_2\frac{\partial}{\partial\varphi_2}\left(\frac{P}{kT}\right)+4\pi^2\varphi_2^2\frac{H}{kT}\frac{s^2}{\lambda^2}\right], \tag{24}$$

где F_0 — свободная энергия однородной смеси. Но, согласно теории Эйнштейна, интенсивность I света, рассеянного под углом θ между вторичным и первичным лучами на большом расстоянии R от рассеивающего объема V, можно представить в виде

$$\frac{I}{I_0}=4\pi^2\frac{V}{R^2\lambda^2}\frac{1+\cos^2\theta}{2}\frac{[(c/\mu)(\partial\mu/\partial c)]^2}{c\,[\partial/\partial c\,(P/kT)]}. \tag{25}$$

В этой формуле I_0 — интенсивность падающего света, λ — длина волны в среде, c — концентрация второй компоненты, μ — коэффициент преломления, и при этом падающий свет считается неполяризованным. Поскольку

$$c\frac{\partial}{\partial c}\left(\frac{P}{kT}\right)=\varphi_2\frac{\partial}{\partial\varphi_2}\left(\frac{P}{kT}\right),$$

классическую формулу для рассеяния можно, очевидно, сразу исправить, чтобы учесть влияние энергии, связанной с локальными градиентами, написав вместо (25)

$$\frac{I}{I_0}=4\pi^2\frac{V}{R^2\lambda^4}\frac{1+\cos^2\theta}{2}\frac{[(c/\mu)(\partial\mu/\partial c)]}{\varphi_2\frac{\partial}{\partial\varphi_2}\left(\frac{P}{kT}\right)+4\pi^2\varphi_2^2\frac{H}{kT}\frac{s^2}{\lambda^2}}. \tag{25′}$$

Будем теперь считать, что опыт ставится с однородной смесью выше критической температуры при концентрации, соответствующей критической (формула (22′)), и что температура постепенно понижается, пока T не станет равной T_c (формула (22)). Подставляя в качестве φ_1 и φ_2 критические значения (22′) и принимая во внимание (23), мы находим, что в этом случае

$$\varphi_2\frac{\partial}{\partial\varphi_2}\left(\frac{P}{kT}\right)=\varphi_2^2\left(\frac{1}{\omega_1\varphi_1}+\frac{1}{\omega_2\varphi_2}-\frac{\Omega}{kT}\right)=\varphi_2^2\left(\frac{\Omega}{kT_c}-\frac{\Omega}{kT}\right). \tag{26}$$

Это дает для интенсивности рассеяния

$$\frac{I}{I_0}=4\pi^2\frac{V}{R^2\lambda^4}\frac{1+\cos^2\theta}{2}\left(1+\sqrt{x}\right)^2\frac{kT}{\Omega}\frac{[(c/\mu)(\partial\mu/\partial c)]^2}{(T/T_c-1)+4\pi^2(H/\Omega)(s^2/\lambda^2)}, \tag{27}$$

если в качестве критического значения φ_2 подставить выражение (22′), а в качестве Ω — выражение (16′). Согласно (16′), отношение H/Ω имеет размерность длины, которая в растворе обычных молекул порядка радиуса действия молекулярных сил. При удалении от критической температуры добавочный член в знаменателе будет слишком маленьким, чтобы его можно было наблюдать. Однако вблизи критической точки его влияние возрастает настолько, что возникает асимметрия интенсивности рассеяния, увеличивающаяся по мере приближения температуры к этой точке. Чтобы выяснить, в каком интервале температур можно измерить на опыте радиус действия молекулярных сил, выясним, при каких условиях интенсивность рассеяния для $\theta = 0$ будет в 2 раза больше интенсивности для $\theta = 180°$. Это будет иметь место, если

$$\frac{(T/T_c - 1) + (16\pi^2/\lambda^2)(H/\Omega)}{T/T_c - 1} = 2.$$

Принимая во внимание (16′), мы обозначим отношение H/Ω через

$$H/\Omega = l^2/6 \tag{28}$$

и определим таким образом радиус действия l молекулярных сил. Мы видим, что $I_0/I_{180} = 2$, коль скоро

$$(16\pi^2/\lambda^2)(l^2/6) = T/T_c - 1.$$

Взяв в качестве примера $l = 10$ Å и $\lambda = 3000$ Å, мы находим, что $T/T_c - 1$ должно быть равно $2.9 \cdot 10^{-4}$, что при критической температуре $T_c = 300°$ означает расстояние по шкале температур 0.087°. Для $l = 5$ Å это расстояние может быть в 4 раза меньше.

В разделе 1 мы указывали, что с более формальной точки зрения это угловое распределение есть результат существования корреляций между далекими флуктуациями. В докладе, представленном в Университете Альфреда, было показано, что интенсивность рассеянного света можно вычислить, коль скоро известна корреляционная функция. Кроме поляризационного множителя, эта интенсивность пропорциональна

$$\int C(r)\frac{\sin ksr}{ksr}\,dr,$$

где $k = 2\pi/\lambda$. Минимальная интенсивность получается при $s = 0$, так что при разложении $\sin ksr$ по степеням ksr мы имеем для достаточно малых углов приближенное выражение

$$\frac{I}{I_{\max}} = 1 - \frac{1}{6}k^2s^2L^2 + \ldots = 1 - \frac{4\pi^2}{6}L^2\frac{s^2}{\lambda^2} + \ldots, \tag{29}$$

где корреляционная длина L определяется формулой (3). С другой стороны, из (27) явствует, что

$$\frac{I}{I_{\max}} = \left(1 + \frac{4\pi^2}{\tau - 1}\frac{l^2s^2}{6\lambda^2}\right)^{-1} = 1 - \frac{4\pi^2}{6}\frac{l^2}{\tau - 1}\frac{s^2}{\lambda^2} + \ldots \tag{29′}$$

Здесь принято во внимание определение (28) радиуса действия молекулярных сил и подставлена вместо отношения T/T_c приведенная температура τ. Таким образом, мы снова, как и в случае флуктуаций плотности жидкости, приходим к соотношению

$$L^2 = l^2/(\tau - 1). \tag{30}$$

В работе Зимма [9] кривые углового распределения света, рассеянного смесью четыреххлористого углерода и полностью фторированного метилциклогексана, обнаруживают эту асимметрию и ее возрастание при приближении температуры к критической.[4] Наклоны кривых зависимости интенсивности от s^2 действительно зависят от расстояния по шкале температур от критической температуры, как этого требует соотношение (30). Для кривой, отвечающей $T - T_c = 0.02°$ С при длине волны света $\lambda = 3000$ Å, получаем с помощью (29) $L = 1300$ Å. Это, согласно (30), соответствует радиусу действия молекулярных сил $l = 11$ Å. Это значение представляется вполне разумным.[5]

4. Растворы полимеров

Теорию, построенную в предыдущих разделах, можно формально применить к растворам полимеров. Интересно, однако, рассмотреть более детально, как влияет то обстоятельство, что одна из молекул смеси теперь имеет форму гибкой нити и, следовательно, простирается на расстояния, бо́льшие по сравнению с размером обычной молекулы. Можно ожидать, что это усилит влияние наших поправок, обусловленных локальными градиентами флуктуаций концентрации. Пусть компонента 1 — растворитель, а компонента 2 — полимер. Каждую молекулу полимера можно представить себе как гибкую нить из z мономеров. Функции $\varepsilon_{ij}(r)$, описывающие потенциальную энергию, будут в этом разделе относиться к взаимодействию не между целыми молекулами, а между мономерами. Соответственно нам нужно будет обсудить, какие выражения в этом случае придут на смену формулам (16′) для Ω и H.

Будем считать, что в каждом клубке полимера среднюю плотность мономеров можно представить распределением Гаусса. Мы полагаем, что в элементе объема $d\tau$ на расстоянии r от центра тяжести молекулы находится

$$\zeta\, d\tau = \frac{z}{\pi^{3/2} a^3} \exp\left(-\frac{r^2}{a^2}\right) d\tau \tag{31}$$

---

[4] Аналогичные наблюдения принадлежат Фюрту и Вильямсу [10].

[5] Как сообщил мне д-р Зимм, впоследствии он пересчитал результаты своих прежних опытов. Графики зависимости обратной интенсивности от s^2 оказались и в самом деле параллельными прямыми. По наклону Зимм нашел $l = 14.7$ Å. Это в точности соответствует значению $l = 11$ Å, приведенному в тексте, которое вычислялось в предположении, что $\lambda = 3000$ Å; в действительности же оказалось, что в жидкости использовалось значение $\lambda = 3960$ Å.

мономеров. Для потенциальной энергии одной молекулы растворителя (сорта 1) на расстоянии r от центра молекулы полимера мы теперь имеем

$$-E_{12}=\int \varepsilon_{12}\zeta\, d\tau=\zeta W_{12}=W_{12}\frac{z}{\pi^{3/2}a^3}\exp\left(-\frac{r^2}{a^2}\right), \tag{32}$$

если радиус действия сил, действующих между мономерами, можно считать малым по сравнению с размером полимера. Теперь мы можем пользоваться выражением (32) вместо функции $\varepsilon_{12}(r)$ предыдущего раздела как представлением для энергии взаимодействия между молекулами растворителя и полимера. Оно зависит от расстояния между ними.

В случае двух молекул полимера, A и B, мы обозначим расстояние между их центрами тяжести через s. Потенциальная энергия E_{22} взаимодействия между двумя целыми молекулами A и B есть

$$-E_{22}=\int \zeta_A\zeta_B W_{22}\, d\tau=\frac{z^2}{\pi^3 a^6}W_{22}\int \exp\left(\frac{r_A^2+r_B^2}{a^2}\right)d\tau. \tag{33}$$

Если поместить начало нашей системы координат в центр тяжести молекулы полимера A и обозначить расстояние от этой точки через r, а угол, который составляет r с линией, связывающей центры двух молекул, через θ, мы имеем

$$r_A^2=r^2,\qquad r_B^2=r^2+s^2-2rs\cos\theta, \tag{34}$$

и E_{22} принимает вид

$$-E_{22}=\frac{z^2}{\pi^3 a^6}W_{22}\int\int \exp\left(-\frac{2r^2+s^2-2sr\cos\theta}{a^2}\right)2\pi r^2\, dr\sin\theta\, d\theta. \tag{35}$$

После выполнения интегрирования энергия взаимодействия двух молекул полимера как функция расстояния между их центрами принимает вид

$$-E_{22}=W_{22}\frac{1}{(2\pi)^{3/2}}\frac{z^2}{a^3}\exp\left(-\frac{s^2}{2a^2}\right). \tag{35'}$$

Это выражение для E_{22} относится к полной молекуле, и им можно пользоваться вместо функции ε_{22} предыдущего раздела.

Если принять это во внимание и обозначить объем, занимаемый одним единственным мономером полимера, через ω_2, мы имеем, в соответствии с (32) и (35'),

$$\Omega=\frac{W_{11}}{\omega_1^2}+\frac{z^2W_{22}}{z^2\omega_{22}^2}-2\frac{zW_{12}}{z\omega_1\omega_2}=\frac{W_{11}}{\omega_1^2}+\frac{W_{22}}{\omega_2^2}-2\frac{W_{12}}{\omega_1\omega_2}. \tag{36}$$

Интегрирование E_{12} и E_{22} по всему объему дает

$$\int E_{12}\, d\tau=-zW_{12},\qquad \int E_{22}\, d\tau=-z^2W_{22}. \tag{36'}$$

С другой стороны, мы находим для l_{12}^2 и l_{22}^2, опять используя выражения (32) и (35′) для зависимости потенциальной энергии взаимодействия от расстояния между молекулами,

$$\begin{aligned} l_{12}^2 &= \int r^2 E_{12}\, d\tau \Big/ \int E_{12}\, d\tau = \frac{3}{2} a^2, \\ l_{22}^2 &= \int r^2 E_{22}\, d\tau \Big/ \int E_{22}\, d\tau = 3a^2. \end{aligned} \tag{37}$$

Это дает для H

$$H = \frac{1}{6}\left(\frac{W_{11}}{\omega_1^2} l_{11}^2 + \frac{W_{22}}{\omega_2^2} 3a^2 - 2\frac{W_{12}}{\omega_1\omega_2}\frac{3}{2}a^2\right) = \frac{a^2}{2}\left(\frac{W_{22}}{\omega_2^2} + \frac{W_{12}}{\omega_1\omega_2}\right), \tag{38}$$

если, как и выше, пренебречь радиусом действия молекулярных сил по сравнению с размером клубка полимера. Комбинируя выражения (36) и (38) для Ω и H, мы приходим к выводу, что длина l, которая должна определить угловую асимметрию рассеяния света в случае раствора полимера, есть [a]

$$l^2 = \frac{W_{22}/\omega_2^2 - W_{12}/\omega_1\omega_2}{W_{11}/\omega_1^2 + W_{22}/\omega_2^2 - 2W_{12}/\omega_1\omega_2}\, 3a^2. \tag{39}$$

Средний квадрат расстояния от центра нашего распределения плотности полимерного клубка, которое мы предполагаем гауссовым, есть $(3/2)\,a^2$. Если средний квадрат расстояния между концами цепи обозначить через R^2, средний квадрат расстояния от центра тяжести такой цепи равен $R^2/6$. Приравнивая его $(3/2)\,a^2$, мы находим, что $a^2 = R^2/9$. Таким образом, мы получаем

$$l^2 = \frac{W_{22}/\omega_2^2 - W_{12}/\omega_1\omega_2}{W_{11}/\omega_1^2 + W_{22}/\omega_2^2 - 2W_{12}/\omega_1\omega_2}\, \frac{R^2}{3}. \tag{39′}$$

Чтобы оценить значение этого результата, заметим, что множитель перед $R^2/3$ составляет обычно около 1/2. Отсюда $l^2 = R^2/6$, и можно ожидать,

Расстояние по температурной шкале и размер, определенный по $I_0/I_{180} = 2$

$\frac{T - T_c}{T_c}$	$T - T_c$ (T_c = 300 K), K	R/λ (для $\frac{I_0}{I_{180}} = 2$)	R, Å (λ = 3000 Å)	z (углеродная цепь)
0.1	30	0.154	462	45 000
0.1	3	0.0478	143	4 300
0.001	0.3	0.0154	46	450
0.0001	0.03	0.00478	14	43

что в случае растворов полимеров асимметрия рассеяния проявится при температурах, отстоящих от критической точки гораздо дальше, чем в случае смеси обычных молекул. Что мы можем здесь ожидать, иллюстри-

рует таблица. Предполагая, что можно положить $l^2 = R^2/6$, мы получаем, что интенсивность рассеяния пропорциональна

$$\left[\left(\frac{T}{T_c} - 1\right) + \frac{\pi^2}{9}\frac{R^2}{\lambda^2}s^2\right]^{-1}. \tag{40}$$

Отсюда сразу следует, что, для того чтобы получить асимметрию $I_0/I_{180} = 2$, нужно, чтобы

$$\frac{T}{T_c} - 1 = \frac{4\pi^2}{9}\frac{R^2}{\lambda^2}. \tag{40'}$$

Пусть левая часть этого равенства принимает различные значения, приведенные в первом столбце таблицы. Тогда второй столбец дает фактические разности температур в предположении, что критическая температура $T_c = 300$ K. Следующий столбец дает значения R/λ, вычисленные по формуле (40), в то время как в четвертом столбце по этому отношению определяется фактическое расстояние R (в Å), при условии, что длина волны используемого света есть 3000 Å. В последнем, пятом, столбце дается число мономеров z в цепи, которое потребовалось бы, чтобы получить расстояние между концами цепи, равное R, если длина мономера есть расстояние C—C, равное 1.54 Å. Этот коэффициент полимеризации z вычислен по теоретической формуле $R^2 = 2zd^2$, которая относится к цепи из z мономеров, со связями типа C—C длины d, которые могут свободно поворачиваться, причем между частями цепи отсутствует какое бы то ни было взаимодействие.

Если интерференционный опыт производится с разбавленными растворами и измеряется асимметрия рассеяния, то размер отдельного клубка полимера определяется непосредственно. Из обычной формулы для этого случая видно, что для получения асимметрии $I_0/I_{180} = 2$ нужно иметь $R/\lambda = 0.31$, откуда при $\lambda = 3000$ Å $R = 930$ Å. Видно, таким образом, что определение размера, обсуждавшееся в этой статье и являющееся менее прямым, так как оно включает учет взаимодействия молекул полимеров, начинается приблизительно там, где старый метод становится менее эффективным. Нужно, разумеется, иметь в виду, что развитая в данной статье теория предполагает, что размеры отдельного клубка полимера столь малы, что асимметрией в разбавленном растворе практически можно пренебречь. Нужно также отметить, что, насколько мне известно, существование относительно большой асимметрии, обсуждавшейся в данном разделе, пока еще не было обнаружено экспериментально. Экспериментальное исследование такой асимметрии рассеяния света при температурах, близких к критической, представляется весьма интересным:

а) для определения радиуса действия межмолекулярных сил, включая исследование точности теории Лондона;

б) в случае растворов полимеров как метод определения размеров клубков в области малых молекулярных весов, когда в области видимого света оказываются непригодными интерференционные методы, применявшиеся к разбавленным растворам.

Что же касается самой теории, то нужно сказать, что она является всего лишь полуколичественной в том же самом смысле, в каком это относится к теории Ван-дер-Ваальса.

Литература

1. *Zernike F.* Dissertation. Amsterdam, Arch. neerl., 1917, **IIIA**, 4, 74; Proc. Acad. Sci. Amsterdam, 1916, **17**, 793.
2. *Ornstein L. S., Zernike F.*, Phys. Ztschr., 1918, **19**, 134; 1926, **27**, 761.
3. *Brilloin L.*, Ann. physique, 1922, **17**, 88.
4. *Debye P., Sears F. W.*, Proc. Nat. Acad. Sci. U. S., 1932, **18**, 409. (*Статья 2 раздела IV*).
5. *Roccard Ives*, J physique, 1933, **4**, 165.
6. *Hildebrandt J. H., Scott R. L.* The solubility of nonelectrolytes. New York: Reinhold Publ. Corp., 1950.
7. *Flory Paul J.* Principles of polymer chemistry. Ithaka; New York: Cornell University Press, 1953, ch. XII, p. 495.
8. *Einstein A.*, Ann. Physik, 1910, **33**, 1275.
9. *Zimm B. H.*, J. Phys. a. Colloid. Chem., 1950, **54**, 1300.
10 *Fürth R., Williams C. L.*, Proc. Roy. Soc. (London), 1954, **A224**, 104.

Статья 8

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА КРИТИЧЕСКУЮ ОПАЛЕСЦЕНЦИЮ

(*Совместно с К. Клеботом*)

Поступила в редакцию
24 сентября 1964 г.

Электрическое поле меняет свободную энергию, определяющую флуктуации концентрации жидкой смеси. Этот эффект становится доступным наблюдению вблизи критической точки Он возрастает при приближении температуры к критической и пропорционален квадрату напряженности поля и второй производной от диэлектрической постоянной по концентрации. Зависимость от температуры, так же как и от напряженности электрического поля, находится в согласии с теорией, основанной на классических представлениях. Эффект можно представлять себе как сдвиг критической температуры; знак сдвига также предсказывается правильно. Опыты, выполненные с системой нитробензол—2,2,4-триметилпентан в полях до 45 000 В/см, дают для этого сдвига величину 0.015°; знак его отрицателен. Это совпадает с предсказанием теории.

Введение

Вблизи критической точки для смесей двух жидкостей равновесие однофазной системы близко к порогу устойчивости. Соответственно в этом случае внешние воздействия должны сравнительно легко вызывать заметный сдвиг равновесия. В качестве такого воздействия мы выбирали электрическое поле и исследовали его влияние на флуктуации концентрации. Мерой амплитуды этих флуктуаций служила полная интенсивность

рассеянного света, наблюдавшаяся нами как в отсутствие, так и при наличии поля.

Система, которую мы исследовали, представляла собой смесь 2,2,4-триметилпентана и нитробензола. Она имеет критическую температуру 29.16 °С и критический относительный объем нитробензола $\varphi_c = 0.381$. Вблизи критической точки диэлектрическая постоянная $\varepsilon = 11.6$. При изменении концентрации нитробензола во всем интервале значений от 0 до 100% она меняется от $\varepsilon = 2.0$ до $\varepsilon = 34.2$. Такую смесь мы выбрали потому, что одна из ее компонент — полярная жидкость, и это приводит к заметному изменению диэлектрической постоянной с концентрацией.

С практической точки зрения с самого начала было ясно, что придется прикладывать сравнительно большие электрические поля. Если для оценок взять выражение Хильдебранда [1] для свободной энергии, то оценка свободной энергии смешения 1 см^3 жидкости вблизи критической точки есть $8.8 \cdot 10^7$ эрг. Изменение свободной энергии в электрическом поле пропорционально квадрату напряженности поля. Максимальное приложенное поле было 45 000 В/см. Для такого поля это изменение, опять для объема в 1 см^3, составляет $2.3 \cdot 10^3$ эрг. Это меньше одной десятитысячной от приведенной выше термодинамической величины.

Но это — не совсем то сопоставление, которое мы должны были бы сделать. Важно в конечном счете изменение тепловой свободной энергии, связанной с флуктуациями концентрации, по сравнению с добавочным изменением, обусловленным электрическим полем. Первая величина тем меньше, чем ближе мы к критической точке. Подойдя к ней достаточно близко, мы можем рассчитывать создать условия, когда оба изменения одного порядка.

Используя ту же формулу, что и выше, и обозначая через η флуктуацию относительного объема φ, мы можем получить следующую оценку работы, связанной с созданием такой флуктуации в нашем случае:

$$1.7 \cdot 10^6 \, (T - T_c) \, (\eta^2/2) \text{ эрг/см}^3.$$

Это выражение справедливо, если концентрация равна критической, а температура T выше критической температуры T_c. Электрическая часть оказывается зависящей от второй производной диэлектрической постоянной смеси по относительному объему. Если бы эта зависимость была линейной, эффект был бы равен нулю. В нашем случае эта производная отлична от нуля и положительна. Это значит, что в присутствии электрического поля работа по созданию флуктуации больше, чем в его отсутствие. Численно она оказывается равной

$$2.6 \cdot 10^4 \, (\eta^2/2) \text{ эрг/см}^3,$$

если опять напряженность приложенного поля равна 45 000 В/см. Эта оценка означает следующее. Чтобы оба эффекта были равны по порядку

---

[1] Использовалась формула (19) на с. 684 работы Дебая [1].

величины, нужно сделать разность температур $T - T_c$ около 0.01 °С. В нашем случае, когда вторая производная от диэлектрической постоянной по концентрации положительна, приложение поля должно уменьшать рассеяние света.

Это и наблюдалось на опыте. Детали, касающиеся зависимости эффекта от напряженности поля и от разности $T - T_c$, обсуждаются в последующих разделах статьи.

Наша смесь 2,2,4-триметилпентана и нитробензола обладает некоторой электропроводностью. Под действием приложенного поля в ней выделялось заметное джоулево тепло. Практически этот эффект исключался тем, что поле прикладывалось в виде импульсов длительностью порядка 100 мкс.

Свободная энергия жидкой смеси в присутствии электрического поля

Свободная энергия состоит из термодинамической части, которую мы будем обозначать ΔF, и добавочной части, обусловленной электрическим полем E. Электрическая часть свободной энергии единицы объема однородного диэлектрика равна (см., например, [2])

$$\varepsilon W = \varepsilon \frac{E^2}{8\pi}, \tag{1}$$

где ε — диэлектрическая постоянная, а $W = E^2/8\pi$ — плотность электрической энергии в вакууме. Предположим теперь, что у нас имеется смесь двух сортов молекул, 1 и 2. В нашем случае 1 — это 2,2,4-триметилпентан, а 2 — нитробензол. Пусть смесь содержит N_1 молекул типа 1, каждая из которых занимает объем ω_1, и N_2 молекул типа 2, каждая из которых занимает объем ω_2. Для свободной энергии смеси мы воспользуемся выражением Хильдебранда [3]. При этом мы будем понимать, что теоретические результаты будут справедливы только качественно в том же самом смысле, в каком это относится к уравнению состояния Ван-дер-Ваальса для газа с постоянными параметрами a и b. Далее мы будем пользоваться теми же самыми рассуждениями, что и в нашей публикации 1959 г. [1], но пренебрежем вкладом в свободную энергию, обусловленным локальным градиентом флуктуаций, учет которого представлял основной момент работы [1]. Термодинамическая часть свободной энергии смешения, деленная на kT (k — постоянная Больцмана, T — температура), есть

$$\frac{\Delta F}{kT} = N_1 \ln \varphi_1 + N_2 \ln \varphi_2 + \frac{\Omega}{2kT} \frac{N_1\omega_1 N_2\omega_2}{N_1\omega_1 + N_2\omega_2}, \tag{2}$$

где φ_1 и φ_2 — относительные объемы двух компонент, а Ω — параметр, характеризующий взаимодействие, который для наших целей нет необходимости здесь обсуждать. Чтобы получить полную свободную энергию при наличии электрического поля, нужно к этой термодинамической части

прибавить электрическую свободную энергию. Обозначая, таким образом, через ΔF_E полную свободную энергию смешения, мы имеем

$$\frac{\Delta F_E}{kT} = \frac{\Delta F}{kT} + \frac{W}{kT}\left[(N_1\omega_1 + N_2\omega_2)\,\varepsilon - N_1\omega_1\varepsilon_1 - N_2\omega_2\varepsilon_2\right], \qquad (3)$$

где ε_1 и ε_2 — диэлектрические постоянные двух чистых компонент, в то время как ε — это диэлектрическая постоянная смеси, зависящая, скажем, от относительного объема φ_2 второй компоненты (нитробензола).

Дифференцируя это выражение по N_2, мы получаем химический потенциал компоненты 1, и в то же время, в соответствии с известными правилами, выражение для осмотического давления P компоненты 2 в смеси с веществом 1 как функцию относительного объема φ:

$$\frac{P\omega_1}{kT} = -\ln(1-\varphi_2) - \left(1-\frac{1}{x}\right)\varphi_2 - \frac{\Omega\omega_1}{2kT}\varphi_2^2 - \frac{W\omega_1}{kT}\left(\varepsilon - \varepsilon_1 - \varphi_2\frac{\partial\varepsilon}{\partial\varphi_2}\right), \qquad (4)$$

где x обозначает отношение $x = \omega_2/\omega_1$.

Теперь можно определить обычным образом критическую точку как такую точку, в которой одновременно обращаются в нуль первая и вторая производные от P по φ_2. Так получаются два уравнения для определения относительного критического объема и критической температуры. Эти два уравнения имеют вид

$$\begin{gathered}\frac{1}{1-\varphi_c^*} - \left(1-\frac{1}{x}\right) - \frac{\Omega\omega_1}{kT_c^*}\varphi_c^* = -\frac{W\omega_1}{kT_c^*}\left(\varphi\frac{\partial^2\varepsilon}{\partial\varphi^2}\right)_{\varphi=\varphi_c},\\ \frac{1}{(1-\varphi_c^*)^2} - \frac{\Omega\omega_1}{kT_c^*} = -\frac{W\omega_1}{kT_c^*}\left[\frac{\partial}{\partial\varphi}\left(\varphi\frac{\partial^2\varepsilon}{\partial\varphi^2}\right)\right]_{\varphi=\varphi_c}.\end{gathered} \qquad (5)$$

Здесь φ_c^* — критическое значение φ_2, а T_c^* — критическая температура, причем обе величины определяются в присутствии электрического поля. Видно, что, если ε — линейная функция относительного объема, уравнения имеют такой же вид, как и в отсутствие поля. В этом случае электрическое поле не оказывает воздействия на ни одну из критических величин. Чтобы эффект существовал, кривая зависимости ε от φ_2 должна иметь отличную от нуля кривизну.

Рассеяние света

Рассмотрим объем, содержащий нашу смесь, элемент которого обозначим $d\tau$. Поставим вопрос, чему равно изменение свободной энергии, если существуют флуктуации η относительного объема φ_2, который в равновесии равен величине φ_2^0, постоянной во всем объеме. Воспользовавшись приведенными выражениями для ΔF и ΔF_E, мы можем написать свободную энергию смеси, в которой происходят флуктуации. Соответствующее общее выражение имеет вид

$$\frac{\Delta F_E}{kT} = \int\left[\frac{\varphi_1}{\omega_1}\ln\varphi_1 + \frac{\varphi_2}{\omega_2}\ln\varphi_2 + \frac{\Omega}{2kT}\varphi_1\varphi_2 + \frac{W}{kT}(\varepsilon - \varepsilon_1\varphi_1 - \varepsilon_2\varphi_2)\right]d\tau. \qquad (6)$$

Подставляя сюда

$$\varphi_1 = \varphi_1^0 - \eta, \qquad \varphi_2 = \varphi_2^0 + \eta \tag{7}$$

и разлагая подынтегральное выражение по степеням η с точностью до членов второго порядка, мы получаем

$$\frac{\Delta F_E}{kT} = \frac{\Delta F_E^0}{kT} + \frac{1}{2}\int \eta^2 \left(\frac{1}{\omega_1\varphi_1} + \frac{1}{\omega_2\varphi_2} - \frac{\Omega}{kT} + \frac{W}{kT}\frac{\partial^2\varepsilon}{\partial\varphi_2^2}\right). \tag{8}$$

Дифференцируя наше выражение для осмотического давления или, что еще проще, анализируя первое из уравнений для критической точки (полученное таким же путем), мы находим, что член в скобках равен

$$\frac{1}{\omega_1\varphi_1} + \frac{1}{\omega_2\varphi_2} - \frac{\Omega}{kT} + \frac{W}{kT}\frac{\partial^2\varepsilon}{\partial\varphi_2^2} = \frac{1}{\varphi_2}\frac{\partial}{\partial\varphi_2}\left(\frac{P}{kT}\right). \tag{9}$$

Поскольку в критической точке $\partial P/\partial\varphi_2$ должно быть равно нулю, отсюда сразу следует, что

$$\left(\frac{1}{\omega_1\varphi_1} + \frac{1}{\omega_2\varphi_2} + \frac{W}{kT}\frac{\partial^2\varepsilon}{\partial\varphi^2}\right)_{\text{крит}} = \frac{\Omega}{kT_c^*}. \tag{10}$$

Эйнштейновское выражение для интенсивности света, рассеянного малым объемом V и наблюдаемого на большом расстоянии R, есть

$$\frac{I}{I_p} = 4\pi^2 \frac{V}{R^2\lambda^4}\frac{1+\cos^2\theta}{2}\frac{[(c/\mu)(\partial\mu/\partial c)]^2}{c\dfrac{\partial}{\partial c}\left(\dfrac{P}{kT}\right)}. \tag{11}$$

Здесь λ — длина волны в среде, I_p — интенсивность первичного (падающего) света, который предполагается неполяризованным, θ — угол между первичным и вторичным лучами, c — концентрация, μ — коэффициент преломления. Вместо c мы можем подставить в нашем случае относительный объем φ_2. Мы видим, что выражение в скобках в (8) равно знаменателю, умноженному на $1/\varphi_2^2$.

Все наши опыты делались при критической концентрации. Температура поддерживалась выше T_c^* на малую величину ΔT, которая менялась. Мы, следовательно, можем сделать вывод, что в нашем случае

$$\frac{I}{I_p} = 4\pi^2 \frac{V}{R^2\lambda^4}\frac{1+\cos^2\theta}{2}\left(\frac{\varphi_2}{\mu}\frac{\partial\mu}{\partial\varphi_2}\right)^2 \Big/ \varphi_2^2\left(\frac{\Omega}{kT_c^*} - \frac{\Omega}{kT}\right), \tag{12}$$

где в качестве φ_2 здесь фигурирует критический относительный объем $(\varphi_2)_{\text{крит}}$ в отсутствие поля, так как влияние приложенного поля мало.

Осталось рассчитать по формулам (5) величину T_c^* в электрическом поле, отличную от T_c в отсутствие поля. Правые части в этих формулах обращаются в нуль при $E = 0$. При наличии поля правые части отличны от нуля, но малы. Чтобы решить эти уравнения, положим

$$\varphi_c^* = \varphi_c + \beta, \qquad \Omega\omega_1/kT_c^* = \Omega\omega_1/kT_c + \gamma \tag{13}$$

и произведем разложение по степеням малых величин β и γ. Таким путем получаются линейные уравнения для β и γ, с помощью которых находятся следующие их значения:

$$\begin{aligned} \beta &= -\frac{1}{2}\varphi_c(1-\varphi_c)^3 (W\omega_1/kT_c)\,(\partial^3\varepsilon/\partial\varphi^3)_{\varphi=\varphi_c}, \\ \gamma &= (W\omega_1/kT_c)\,(\partial^2\varepsilon/\partial\varphi^2)_{\varphi=\varphi_c}. \end{aligned} \tag{14}$$

Здесь в правых частях мы заменили T_c^* на T_c. Электрическое поле влияет как на критическую концентрацию, так и на критическую температуру. Как явствует из выражения (12) для интенсивности рассеянного света, нас в основном интересует изменение критической температуры. Очевидно, такое изменение имеет место, только если вторая производная от ε по φ отлична от нуля. Если она положительна, т. е. кривая зависимости $\varepsilon(\varphi)$ выпуклая, критическая температура понижается. Таким образом, следует ожидать, что при приложении поля полное рассеяние уменьшается. Так и обстоит дело в нашем случае для смеси 2,2,4-триметилпентана и нитробензола.

Практически мы измеряем видимый коэффициент поглощения α. Его мы получаем, интегрируя (12) по углам. Положим

$$T_c^* = T_c - t. \tag{15}$$

С помощью соотношений (5), определяющих критические величины, мы получаем из (13) и (14), что

$$t = \frac{W\omega_1}{k}\left(\varphi_1^2\frac{\partial^2\varepsilon}{\partial\varphi_1^2}\right)_{\text{крит}} = \frac{W\omega_2}{k}\left(\varphi_2^2\frac{\partial^2\varepsilon}{\partial\varphi_2^2}\right)_{\text{крит}}. \tag{16}$$

Поскольку $\varphi_1+\varphi_2=1$, вторые производные в обоих выражениях равны. Более того, из первого уравнения (5) следует, что в критической точке выполняется соотношение $\omega_1\varphi_1^2=\omega_2\varphi_2^2$, если подставить величину Ω/kT_c из второго уравнения. Практически это последнее соотношение выполняется не очень точно. Критическая концентрация заметно отличается от того значения, которое получается из этого соотношения, и, например, для случая растворов полимеров это есть известный недостаток теории. При численных расчетах в остальных частях статьи мы избегаем пользоваться этим соотношением, так что, например, из двух соотношений (16) мы пользуемся только первым.

После интегрирования по всем углам мы получаем следующее выражение для эффективного коэффициента поглощения в поле E:

$$\alpha_E = \frac{32\pi^3}{3}\frac{\omega_1}{\lambda^4}\left(\frac{\varphi_1}{\mu}\frac{\partial\mu}{\partial\varphi_1}\right)^2_{\text{крит}}\frac{T_c}{T-T_c+t}.$$

При $t=0$ эту формулу можно назвать соотношением Эйнштейна. Наше выражение для α_E не содержит поправки, обусловленной угловой асимметрией рассеянного излучения. Эта поправка обсуждалась в статье,

которой мы здесь следуем в общих чертах. Здесь мы не обсуждаем этого вопроса, а отсылаем читателя к более ранней работе [4], где поправка к соотношению Эйнштейна использовалась для определения радиуса взаимодействия.

Эксперимент

Система нитробензол—2,2,4-триметилпентан была выбрана из-за удобной критической температуры (29.16^0), относительно низкой проводимости и ожидаемого высокого значения величины $(\partial^2\varepsilon/\partial\varphi^2)_c$. Как показывают грубые оценки, для того чтобы интересующий нас эффект было легко наблюдать, нужны поля в интервале между 30 000 и 50 000 В/см.

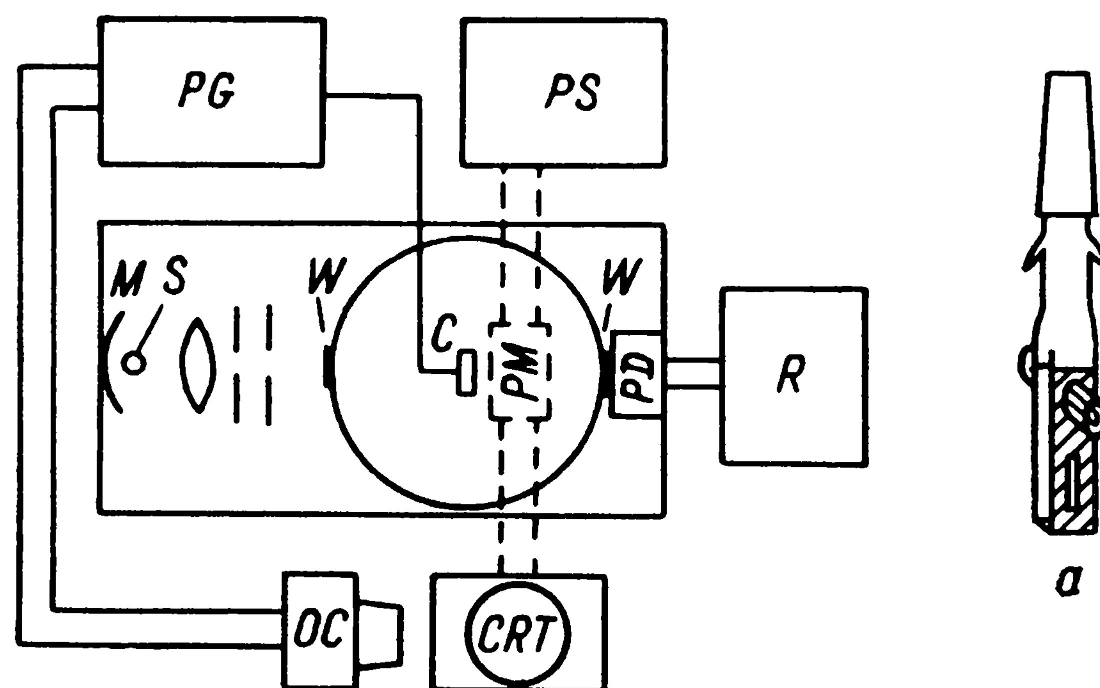


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

C — измерительная кювета; *CRT* — экран осциллографа; *S* — источник света; *M* — зеркало, *W* — окошки; *PM* — фотоумножитель; *PD* — фотодиод; *OC* — фотоприставка осциллографа; *PG* — генератор импульсов; *PS* — источник мощности; *R* — записывающее устройство. *a* — измерительная кювета. Зеркало, отражающее луч на 45°, не показано на схеме. Части, показанные штриховой линией, расположены ниже остальных.

Поскольку проводимость жидкой смеси имеет порядок 10^{-8} ом$^{-1}\cdot$см$^{-1}$, тепловой эффект составляет, по оценкам, около 5 град/с, что соответствует теплоемкости 0.5 кал/г. Температура должна поддерживаться постоянной с точностью до 0.01 °С. Поэтому поле следует прикладывать в виде коротких импульсов продолжительностью 100—200 мкс, и, следовательно, для регистрации импульсов нужно применять осциллограф. Разумеется, при этом продолжительность импульса должна быть больше времени релаксации флуктуаций. Мы рассчитали влияние диффузии на волну концентрации и пришли к выводу, что импульсы в 100—200 мкс имеют достаточную длительность.

Желательно иметь как можно лучшее отношение сигнал—шум. Поскольку с увеличением интенсивности падающего света растет отношение сигнала к шуму фотоумножителя, опыты по изменению прохождения света с их большими уровнями сигнала должны дать лучшие результаты, чем опыты по рассеянию.

Экспериментальная установка

Установка для изучения влияния электрического поля состоит из двух частей: устройства для измерения рассеяния света с записывающей системой и высоковольтного генератора импульсов. Она схематически изображена на рис. 1.

Устройство для измерения рассеяния света

Основы конструкции устройства для измерения рассеяния были описаны ранее [5]. Опыты производились с белым светом. В качестве источника света использовалась проекционная лампа с отражателем (потребляющая ток напряжением 6 В, силой 18 А), причем для сглаживания пульсаций с частотой питающей сети использовалась батарея конденсаторов.

Прежде чем достигнуть измерительной кюветы, параллельный луч света проходит через серию щелей. Кювета помещена в термостат, наполненный легким минеральным маслом, температура которого могла контролироваться с точностью до $\pm 0.001°$ С.

Измерительная кювета показана на рис. 1, *а*. Это кювета фирмы «Beckman corex», длина светового пути в которой составляет 5 мм. Вдобавок к ее стенкам с помощью эпоксидной замазки прикреплены тонкие платиновые пластины. Ранее было установлено, что эта замазка не растворяется в исследуемых жидкостях. Маленькая щель в каждом из платиновых электродов позволяет свету проходить через кювету. Щели не должны нарушать однородность поля (ср. [6]). В данной уствновке направление первичного луча и направление поля совпадают. Луч света, выходящий из кюветы, отражается зеркалом на 45° и попадает на катод фотоумножителя (1 Р21). Зеркало укреплено на гониометре и может перемещаться из положения 0° вокруг кюветы. Если зеркало смещено из положения 0°, световой луч попадает на фотодиод, который используется, когда не требуется быстрого отклика. Так обстоит дело, когда эффективное поглощение в отсутствие поля измеряется при разных температурах. Сигнал от фотоумножителя (с обратным знаком) виден на экране осциллографа и может быть зафиксирован фотоприставкой осциллографа. Для измерения отклика на приложенное поле используется фотоумножитель. Линейность измерительного устройства проверялась с помощью фильтров с известной поглощающей способностью, которые помещались на пути света.

Генератор высоковольтных импульсов

Он состоит из генератора запускающих импульсов, формирователя длительности импульсов, триггера и высоковольтной части. Схема генератора импульсов показана на рис. 2. Рабочий интервал напряжений был приблизительно 20—28 кВ, длительность импульсов 100—500 мкс, частота

Рис. 2. Схема генератора импульсов.

A — источник питания; *B* — генератор запускающих импульсов; *C* — формирователь длительности импульсов; *D* — триггер; *E* — высоковольтная часть с разрядниками SG1 и SG2.

повторения менялась от 1 до 20 импульсов в минуту. Высота импульса и его форма контролировались с помощью двойного лучепреломления в электрическом поле (эффекта Керра) в нитробензоле [7]. Постоянная Керра бралась из таблиц.

Материалы

Нитробензол фирмы «Mallinckrodt» очищался следующим образом: взбалтывание с 50%-ной серной кислотой, 10%-ным раствором углекислого натрия и водой (в указанном порядке); затем просушивание над хлористым кальцием и пентоксидом фосфора; дистилляция при пониженном давлении и полное удаление атмосферной влаги.

2,2,4-триметилпентан («Eastman Spectrograde») кипятился в течение 24 ч над натриевой проволокой и тщательно фракционировался.

Определение температуры разделения фаз, критической температуры и критической концентрации

Температура разделения фаз и приблизительная критическая концентрация определялись путем медленного охлаждения однородной смеси различного состава до тех пор, пока не происходило разделение фаз. Точное определение критической температуры и критической концентрации делалось в опытах по рассеянию света. Детальное описание соответствующих прибора и метода дано в [4, 5].

Зависимость диэлектрической постоянной от концентрации

Измерение диэлектрической постоянной при различных концентрациях было проделано с помощью измерителя добротности (Heathkit) на частоте приблизительно 500 Гц. Измерительная кювета с цилиндрическими электродами имела эффективную емкость 3.49 пФ. Она была погружена в тепловую баню из легкого минерального масла, температура которой поддерживалась с точностью до $\pm 0.01°$. Во время эксперимента температура поддерживалась равной 29.50°. Это на 0.34° выше критической температуры смеси. Для калибровки использовались нитробензол, ацетон, хлоробензол и циклогенсан.

Измерения интенсивности прошедшего света

Полный избыточный коэффициент экстинкции в отсутствие поля измерялся следующим образом. Кювета устанавливалась на тепловой бане и при температуре примерно на 5° выше критической наполнялась критической смесью. Отражающее зеркало смещалось из положения 0°, так что световой луч падал на расположенный за ним фотодиод. В качестве измерителя интенсивности I_0 брался ленточный самописец «Variac G11-A».

На 5° выше критической температуры рассеяние такое маленькое, что им практически можно пренебречь. Затем температура понижалась скачками, и после каждого скачка она поддерживалась постоянной до тех пор, пока не устанавливалось тепловое равновесие. Сигнал на выходе и служил мерой интенсивности I при данной температуре.

Измерение воздействия поля

По достижении теплового равновесия зеркало возвращалось в положение 0°, так что свет падал на катод фотоумножителя, который теперь использовался для измерений вместо фотодиода. Измерения производились на осциллографе, развертка которого работала в периодическом режиме, а усиление было отрегулировано соответствующим образом. Первая осциллограмма была получена при связи по переменному току, а вторая — по постоянному. В первом случае постоянная составляющая сигнала подавлялась. Линия на экране осциллографа, следовательно, соответствует 100%-ному поглощению. При связи по постоянному току регистрируется весь сигнал и осциллограмма является мерой интенсивности прошедшего света. Разница между двумя осциллограммами с учетом коэффициентов усиления дает ΔI в отсутствие поля (рис. 3).

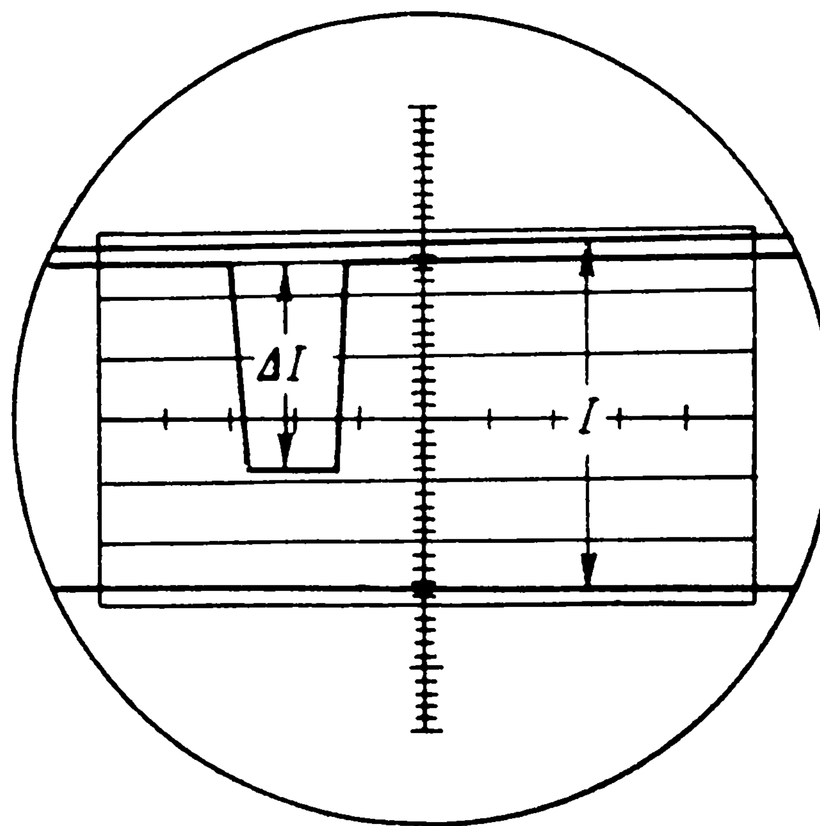


Рис. 3. Экран осциллографа с импульсом.

Затем осциллограф переключался на режим ждущей развертки с внутренним запуском (длительность развертки примерно 500 мкс). При этом осуществлялась связь по переменному току и подбиралось соответствующее усиление так, что было удобно регистрировать ожидаемый импульс. Запуск высоковольтного импульса осуществлялся от синхроконтакта фотоприставки осциллографа. Изменение интенсивности прошедшего света наблюдалось в виде импульса на экране осциллографа и фотографировалось фотоприставкой. Мерой изменения пропускания ΔI служит высота импульса, умноженная на фактор поглощения (см. рис. 3).

Для смеси нитробензол—2,2,4-триметилпентан эксперимент обнаруживает уменьшение эффективного поглощения при приложении поля. При поле 45 000 В/см и $\Delta I = 0.1$ эффективный коэффициент поглощения уменьшился на 4.7%.

Обсуждение результатов опытов

1. Чтобы определить критическую концентрацию и критическую температуру из опытов по рассеянию света, мы следовали методу, описанному в работе [8].

Критическая температура оказалась равной 29.16°, критическая концентрация 51.7 вес.% нитробензола (что соответствует относительному объему 0.381). Температура разделения фаз, полученная визуальным наблюдением, и критическая температура, полученная из опытов по рассеянию света, совпали с точностью до 0.01°.

2. Зависимость диэлектрической постоянной смеси нитробензол—2,2,4-триметилпентан показана на рис. 4 и приведена в табл. 1. Зависи-

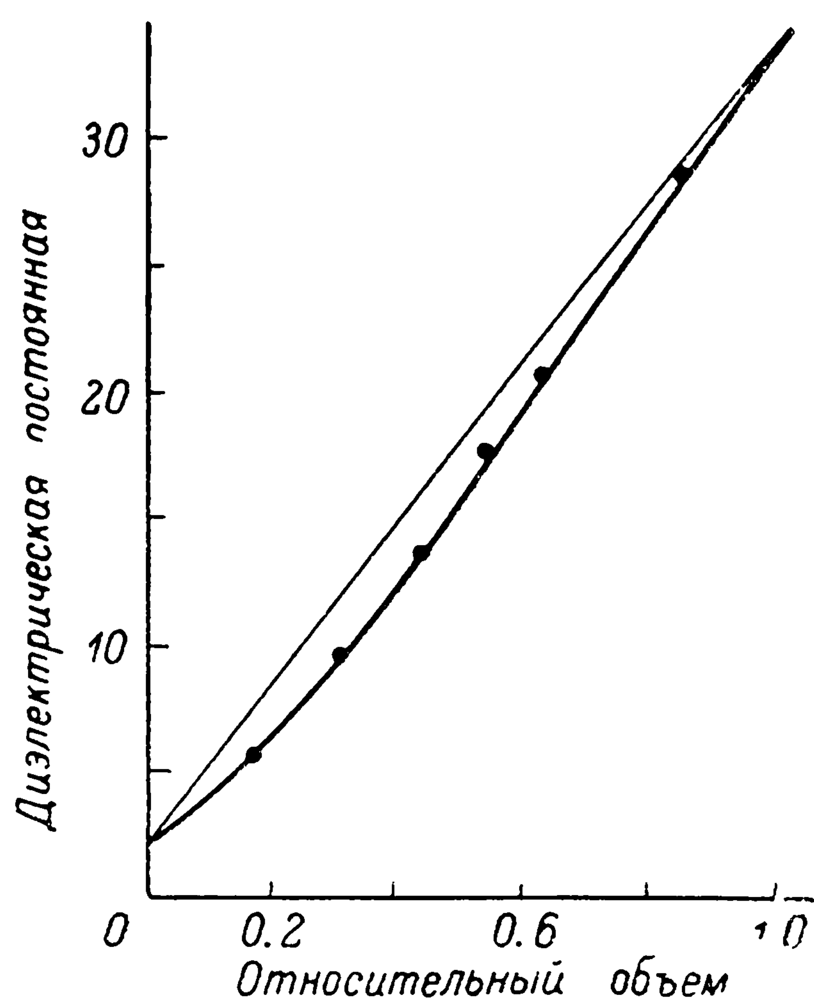


Рис. 4. Зависимость диэлектрической постоянной от концентрации: график зависимости ε от относительного объема φ нитробензола.

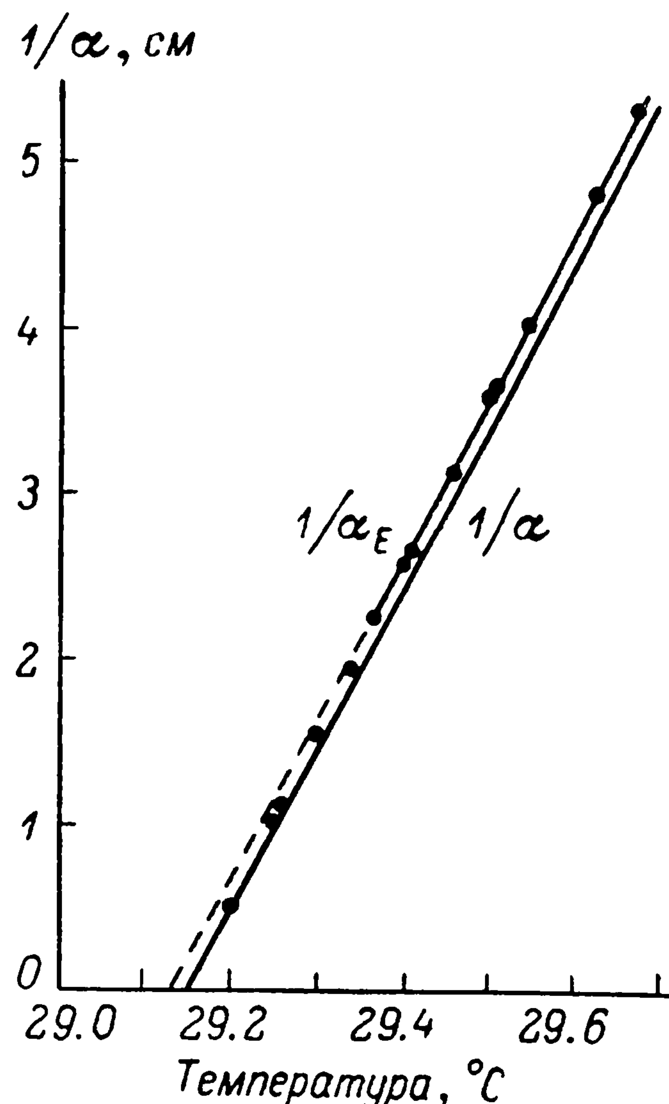


Рис. 5. Зависимость $1/\alpha$ и $1/\alpha_\varepsilon$ от температуры.

мость ε от относительного объема нитробензола может быть представлена в виде следующего ряда:

$$\varepsilon = 2.1 + 15.1\varphi + 36.5\varphi^2 - 19.4\varphi^3.$$

Такое представление позволяет вычислить $\partial^2\varepsilon/\partial\varphi^2$ для $\varphi = 0.381$, что отвечает критическому относительному объему. Эта величина оказывается равной 28.7.

Таблица 1

Диэлектрическая постоянная смеси нитробензол—2,2,4-триметилпентан при 29.50 °C

φ	0	0.170	0.309	0.443	0.541	0.627	0.836	1.000
ε	2.0	5.6	9.6	13.6	17.8	20.7	28.4	34.2

3. Полный коэффициент экстинкции α, интенсивность падающего света I_0 и интенсивность рассеянного света I связаны соотношением

$$\alpha d = \ln \frac{I_0}{I},$$

где d — толщина рассеивающей среды (в см), а для α в отсутствие поля и в пренебрежении асимметричными членами [4] получается из соотношения (17) для $t = 0$ следующее выражение:

$$\alpha = \frac{A}{T - T_c} = \frac{A}{\Delta T}. \qquad (17а)$$

Согласно (17а), отношение $1/\alpha$ должно быть линейной функцией T, причем график этой зависимости должен пересекать ось абсцисс в точке T_c. Результаты, приведенные в табл. 2 и показанные на рис. 5, подтверждают

Таблица 2

Температурная зависимость эффективного коэффициента поглощения критической смеси *

T, С	ΔT	I	$\ln(I_0/I)$	α	$1/\alpha$
29.63	0.47	90.4	0.10009	0.2018	4.955
29.54	0.38	87.8	0.1301	0.2602	3.843
29.45	0.29	84.4	0.1696	0.3392	2.948
29.416	0.255	82.6	0.1912	0.3824	2.615
29.355	0.195	78.3	0.2446	0.4992	2.003
29.25	0.09	61.9	0.4797	0.9593	1.042

* $I_0 = 100$, $d = 0.5$ см, $T_c = 29.16°$.

это предсказание. Экспериментальная зависимость хорошо описывается формулой (17а) с $A = 10.34$. Прямая, описывающая ход $1/\alpha$ на рис. 5, отвечает этому значению A. Значение T_c, полученное таким образом, хорошо согласуется со значением, определенным в опытах по рассеянию света, так что эффект асимметрии здесь еще не заметен.

4. Соотношение (17) можно переписать в виде

$$\alpha_E = A/(\Delta T + B). \qquad (17б)$$

Связь между α_E и α — полными коэффициентами экстинкции при наличии и в отсутствие электрического поля — и измеряемыми величинами I_0, I и $\Delta I/I$ получается следующим путем. Мы имеем

$$\alpha_E = \frac{1}{d} \ln \frac{I_0/I}{1 + \Delta I/I}.$$

Поскольку $\Delta I/I$ мало, а $\alpha = (1/d) \ln (I_0/I)$,

$$\alpha_E = \alpha - (1/d) (\Delta I/I).$$

Подставляя сюда α_E и α из (17б), мы находим $\Delta I/I$ как функцию температуры. Для $B \ll \Delta T$ результат имеет вид

$$\frac{1}{d}\frac{\Delta I}{I} = A\frac{B}{(\Delta T)^2}. \qquad (18)$$

Значения величин

$$\frac{1}{d}\frac{\Delta I}{I}, \quad \left(\frac{1}{d}\frac{\Delta I}{I}\right)^{-1/2}, \quad \alpha_E, \quad \alpha, \quad \frac{1}{\alpha_E}, \quad \frac{1}{\alpha}$$

при разных температурах можно найти в табл. 3. На рис. 6 представлен график зависимости уменьшения эффективного поглощения (в %) от ΔT

Таблица 3

Влияние электрического поля на эффективный коэффициент поглощения критической смеси *

T, C	ΔT, C	$\frac{100}{d}\frac{\Delta I}{I}$	$\frac{1}{d}\left(\frac{\Delta I}{I}\right)^{-1/2}$	$1/\alpha$	α	α_E	$1/\alpha_E$
29.80	0.64	0.56	16.4	6.35	0.1575	0.1519	6.583
29.68	0.52	0.69	13.4	5.17	0.1934	0.1865	5.362
29.63	0.47	0.72	12.1	4.68	0.2137	0.2065	4.843
29.55	0.39	0.90	10.0	3.90	0.2564	0.2474	4.042
29.51	0.35	1.28	9.1	3.52	0.2841	0.2713	3.686
29.50	0.34	1.42	8.7	3.42	0.2889	0.2757	3.627
29.44	0.28	1.56	7.7	2.83	0.3534	0.3378	2.960
29.41	0.25	2.00	7.2	2.54	0.3987	0.3737	2.676
29.365	0.205	2.40	6.3	2.10	0.4762	0.4392	2.277
29.34	0.18	2.70	5.9	1.85	0.5405	0.5135	1.947
29.30	0.14	3.70	5.2	1.47	0.6803	0.6433	1.554
29.26	0.10	4.66	4.5	1.07	0.9246	0.8880	1.126
29.25	0.09	5.70	4.4	1.0204	1.0204	0.9634	1.038
29.20	0.04	7.90	4.0	2.0000	2.0000	1.9210	0.521

* Значения, приведенные в четвертом столбце, определены по графику рис. 6; $T_c = 29.16$ °C, $E = 45\,000$ В/см, $d = 0.5$ см.

для слоя толщиной 1 см. В соответствии с теорией, эффект резко возрастает с уменьшением расстояния до критической температуры. В силу соотношения (18) график зависимости величины $[(1/d)(\Delta I/I)]^{-1/2}$ от ΔT должен быть прямой линией. Этот график изображен на рис. 7. Для достаточно больших значений ΔT он действительно подтверждает справедливость соотношения (18).

Как отмечалось выше и явствует из формулы (17б), величину B можно интерпретировать как сдвиг критической температуры. Для определения

экспериментального значения B удобно воспользоваться графиком зависимости $1/\alpha_E$ от T, поскольку

$$\frac{1}{\alpha_E} = \frac{\Delta T}{A} + \frac{B}{A}. \tag{19}$$

На рис. 5 построены графики зависимости $1/\alpha_E$ и $1/\alpha$ от T. Для достаточно больших T они представляют собой две параллельные прямые.

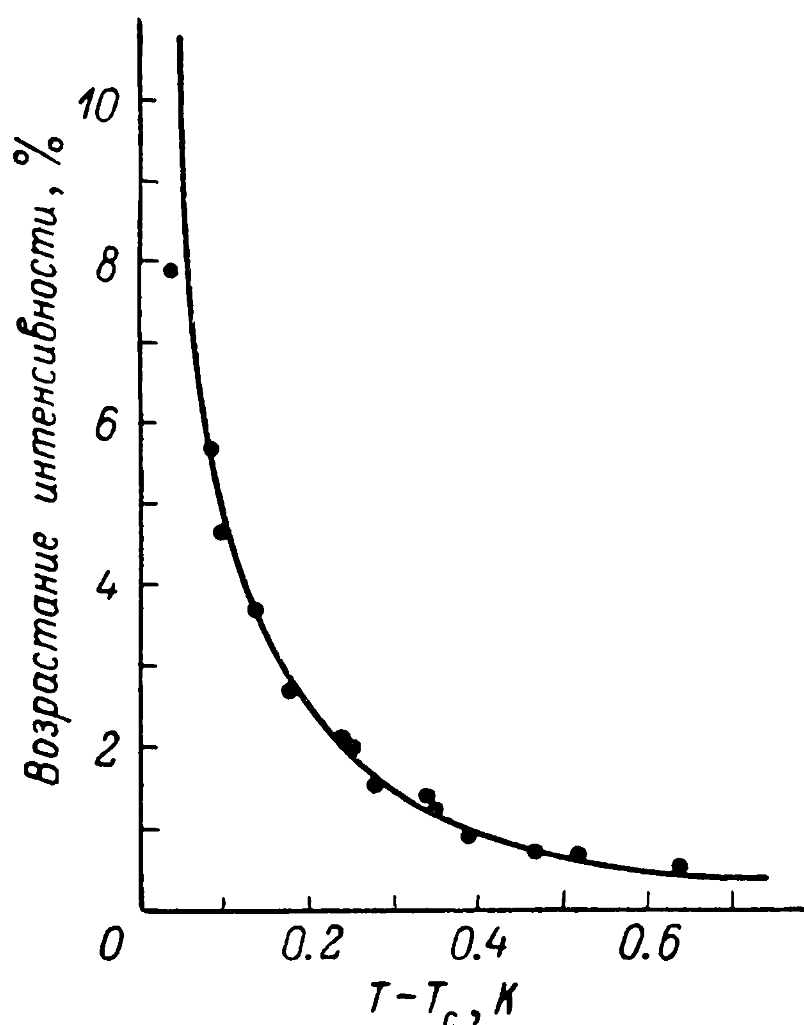


Рис. 6. Возрастание интенсивности (в процентах от I) как функция $T-T_C$.

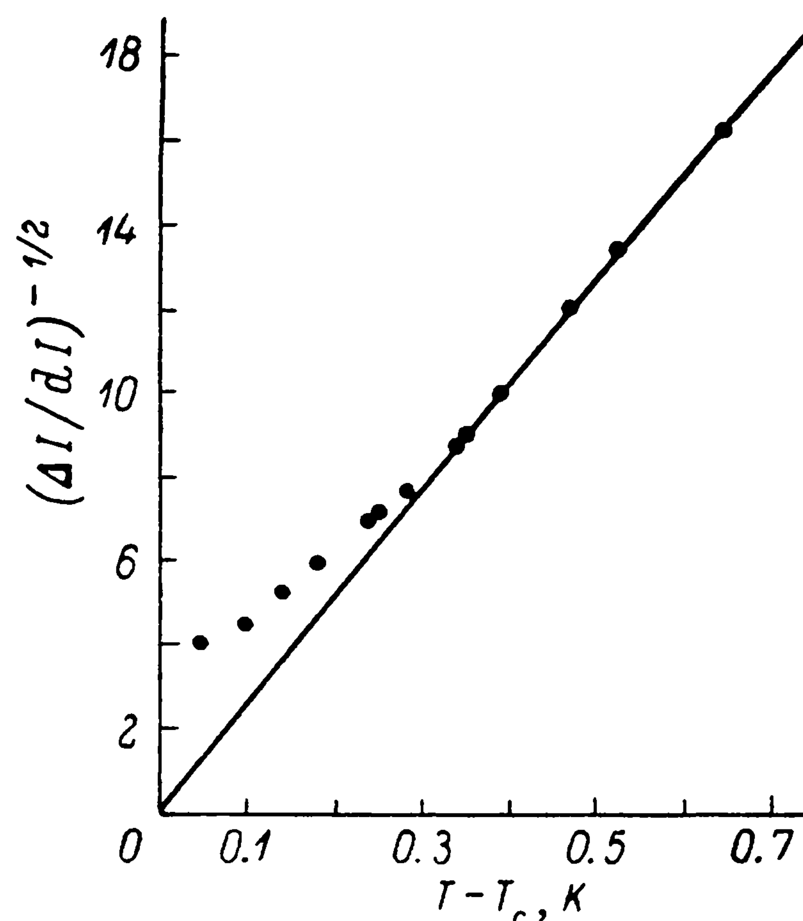


Рис. 7. Зависимость $[(I/d)(\Delta I/I)]^{-1/2}$ от $T-T_C$. Отклонение зависимости от линейной при малых ΔT, вероятно, обусловлено рассеянием вперед.

Согласно (19), расстояние между точками пересечения этих (экстраполированных) кривых с осью абсцисс есть B. Для поля напряженностью 45 000 В/см экспериментальное значение этой величины составляет 0.015°.

Наконец, эффект должен быть пропорционален E^2. В табл. 4 приведены расчетные и экспериментальные значения $\Delta I/I$ для трех различных напряженностей поля при постоянной температуре. Значения в таблице даны в произвольных единицах. Хотя можно исследовать только малый интервал изменения полей, результат опять в достаточной мере согласуется с теорией.

Таблица 4

Эффективный коэффициент поглощения как функция напряженности поля

E, В/см	$E^2 \cdot 10^{-8}$	$\left(\frac{\Delta I}{I}\right)_{эксп}$	$\left(\frac{\Delta I}{I}\right)_{выч}$
42 000	17.6	21	20.5
48 000	23.0	26	26.5
54 000	29.1	33	33.9

Заключение

Зависимость эффекта от напряженности поля и температуры, так же как и его знак, согласуются с теорией, основанной на классических представлениях. В области температур, исследовавшейся на опыте, мы еще не обнаружили знаков аномального поведения, которое предсказывается рядом недавних теорий в области вблизи критической точки. На основании данных опыта возникает впечатление, что для наблюдения таких аномалий потребуется приблизиться к критической температуре на несколько сотых градуса.

Что же касается численных значений, мы можем определить параметр Ω для нашей системы из соотношения

$$\Omega\omega_1/kT_c = (1/\varphi_1^2)_{\text{крит}}.$$

Это дает $\Omega = 51\cdot 10^7$ эрг/см³. Плотность электрической энергии в поле 45 000 В/см есть $W = 893$ эрг/см³, и вблизи критической точки $\partial^2\varepsilon/\partial\varphi_1^2 = \partial^2\varepsilon/\partial\varphi_2^2 = 28.7$.

Формулу (16) для депрессии t критической точки можно записать в виде

$$\frac{t}{T_c} = \frac{W}{\Omega}\frac{\partial^2\varepsilon}{\partial\varphi_1^2}.$$

Отсюда теория дает $t = 1.51\cdot 10^{-2}$. Ввиду полуколичественного характера выражения для свободной энергии и малой степени точности значения второй производной удивительно, что на опыте мы обнаружили то же самое значение $t = 1.5\cdot 10^{-2}$.

Обстоятельство, требующее объяснения, — это отклонение от прямолинейности графика зависимости $1/\alpha_E$ от T для малых $T - T_c$ (рис. 5). Это можно связать с пренебрежением естественной асимметрией при теоретическом расчете коэффициента поглощения и с возрастающей ролью рассеяния вперед на опыте.

Благодарности

Авторы благодарны «U. S. Office of naval research» и «National science foundation» за финансовую поддержку и доктору П. П. Дебаю за помощь в деле конструирования импульсного генератора.

Литература

1. *Debye P.*, J. Chem. Phys., 1959, **31**, 680. (*Статья 7 раздела IV*).
2. *Frölich H.* Theory of dielectrics. Oxford, England: Clarendon Press, 1949.
3. *Hildebrandt J. H.*, *Scott R. L.* The solubility of nonelectrolytes. New York: Reinhold Publ. Corp., 1950.
4. *Debye P.*, *Woermann D.*, *Chu B.*, J. Chem. Phys., 1962, **36**, 851.
5. *Debye P.*, *Coll H.*, *Woermann D.*, J. Chem. Phys., 1960, **33**, 1746.
6. *Maxwell J. C.* Treatice on electricity and magnetism. Stanford: Academic Reprints, 1953, vol. 1.
7. *Ettinger J. Y.*, *Venecia A. C.*, Rev. Sci. Instr., 1963, **34**, 221.
8. *Debye P.*, *Chu B.*, *Kaufmann H.*, J. Chem. Phys., 1962, **36**, 3373.

V. РАЗНОЕ

Статья 1

ПРИБЛИЖЕННЫЕ ФОРМУЛЫ ДЛЯ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ С БОЛЬШИМИ ЗНАЧЕНИЯМИ АРГУМЕНТА И ЛЮБЫМ ЗНАЧЕНИЕМ ИНДЕКСА

§ 1. ВВОДНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

В обширной литературе по цилиндрическим функциям встречаются за редкими исключениями два типа разложений в ряд, вид которых непосредственно связан с природой порождающего их дифференциального уравнения

$$\frac{d^2u}{dx^2}+\frac{1}{x}\frac{du}{dx}+\left(1-\frac{\alpha^2}{x^2}\right)u=0.$$

Ряды первого рода — это обычные разложения по степеням x вблизи сингулярной точки $x=0$; они сходятся на всей плоскости. Ряды второго рода, подробнее всего исследовавшиеся Ханкелем, представляют собой разложения вблизи существенно сингулярной точки $x=\infty$. Это ряды по степеням $1/x$; они являются, по определению Пуанкаре, полусходящимися.[a] В то время как ряды первого рода полезны при практических расчетах только для малых значений x, разложения Ханкеля полезны для больших значений аргумента. Из формул для этого случая, однако, можно сразу увидеть, что они справедливы только для индекса α, малого по сравнению с аргументом x, — обстоятельство, ограничивающее их применимость в таких оптических задачах, где свет падает на тело, размеры которого велики по сравнению с длиной волны. Аналогичные трудности являются общими при малых длинах волн, а не только в случаях сферической или цилиндрической симметрии, и преодолеваются они аналогичным образом. Например, при расчете электромагнитного поля, возникающего при падении плоской волны на цилиндр, для любой компоненты электрического поля легко получается разложение по цилиндрическим функциям (или более сложным комбинациям таких функций), чьи аргументы пропорциональны большому числу (радиусу цилиндра, деленному на длину волны), а индексы принимают все значения от 0 до ∞. Члены, в которых α сравнимо с x, для которых приближение Ханкеля не работает, дают заметный вклад в сумму этого ряда. Ниже нашей задачей будет *найти выражение, которое является асимптотическим приближением для цилиндрических функций при больших значениях x и любых значениях индекса.* В данной статье мы ограничимся простейшим случаем вещественных x и α. В другом месте я надеюсь дать обобщение на случай

комплексных значений α и x; это можно сделать аналогичным методом. Между тем в своей мюнхенской диссертации я показал, как с помощью этих формул можно вычислить давление света на сферу, в то время как возможность использовать их в теории дифракции была указана в докладе на конгрессе естествоиспытателей в Кельне [1]. Нужно, однако, заметить, что лорд Рэлей [2] уже указывал на необходимость получить приближенные представления цилиндрических функций описанного выше типа для решения оптических задач со сферами и цилиндрами. Ниже мы покажем, как получить естественным образом такое представление с помощью представления цилиндрических функций в виде контурного интеграла. Такой способ вывода сам по себе не нов, принцип данного метода, как я обнаружил впоследствии, был ясно сформулирован в отрывке, оставшемся после Римана [3] и дополненном Шварцем (H. A. Schwarz) в «Sullo svolgimento del quotiente di due serie ipergeometriche in frazione continua infinita».[6] В упомянутой работе Римана этот метод применяется для определения предельного значения гипергеометрического ряда

$$H\,(a+n,\quad b+n,\quad c+2n,\ x)$$

для очень больших значений n. С помощью того же метода Граф и Гублер [4] в своей книге определили предельное значение

$$\lim_{a\to\infty} J_a\,(ax)$$

функции Бесселя для вещественных значений a и x. Затем Никольсон [5] подошел к задаче, рассмотренной ниже, с помощью другого, более формального метода. Основываясь на работе Лоренца [6], он рассматривает только частный случай, когда значок является полуцелым числом и меньше, чем аргумент, который предполагается большим. В последующей публикации [7] рассматривался также случай почти равных агрумента и индекса. При этом, однако, были получены только постоянные члены в выражении для коэффициентов разложения B_n (см. резюме в § 7), так что сопряжение случаев $\alpha < x$ и $\alpha > x$ не было достигнуто. Оригинальная формула Лоренца согласуется с первым членом рядов (54) и (55) § 7, как легко показать, положив $\alpha = n + 1/2$.

§ 2. Метод Римана и его приложение к цилиндрическим функциям

Возьмем в качестве отправной точки определение Нильсена двух функий Ханкеля, $H_\alpha^{(1)}(x)$ и $H_\alpha^{(2)}(x)$, которые, согласно работе Зоммерфельда Математическая теория дифракции» [8], можно представить в виде

$$H_\alpha^{(1)}(x) = -\frac{1}{\pi}\int\limits_{(1)} e^{-ix\sin\tau} e^{i\alpha\tau}\,d\tau,$$
$$H_\alpha^{(2)}(x) = -\frac{1}{\pi}\int\limits_{(2)} e^{-ix\sin\tau} e^{i\alpha\tau}\,d\tau. \qquad (1)$$

Поскольку мы ограничиваемся случаем вещественных значений x, путь интегрирования (1), вдоль которого берется первый интеграл, начинается между $\pi/2 - i\infty$ и $-\pi/2 - i\infty$ и кончается между $-\pi/2 + i\infty$ и $-3\pi/2 + i\infty$, в то время как путь интегрирования (2) во втором интеграле начинается между $3\pi/2 + i\infty$ и $\pi/2 + i\infty$ и кончается там, где начинается контур (1).

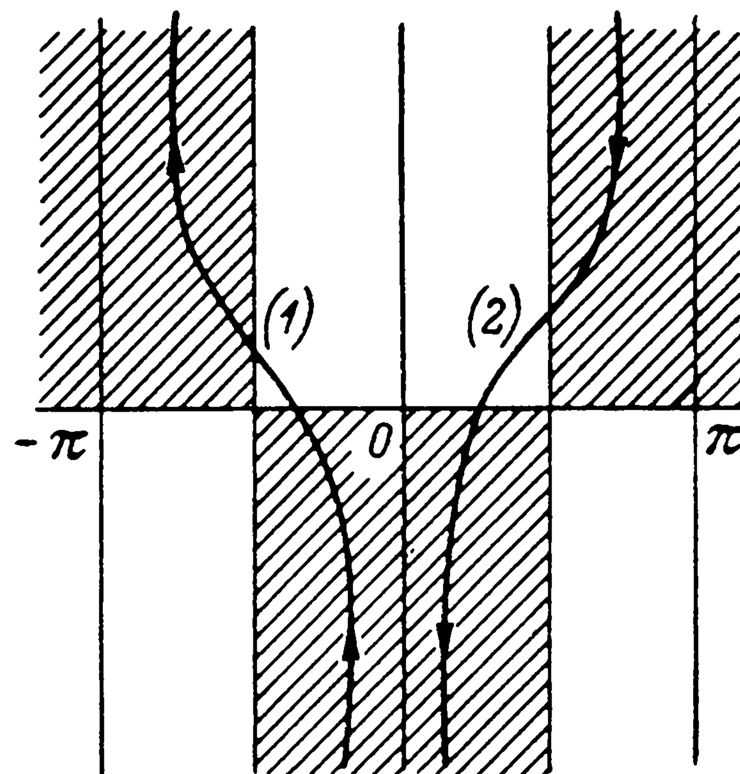


Рис. 1.

Начнем с рассмотрения второй функции Ханкеля. Представим ее в виде

$$H_\alpha^{(2)}(x) = -\frac{1}{\pi}\int\limits_{(2)} e^{-xf(\tau)}\,d\tau, \qquad (2)$$

где $f(\tau)$ — сокращенное обозначение функции

$$f(\tau) = i(\sin\tau - \xi\tau), \quad \xi = \alpha/x. \qquad (3)$$

Если представить $f(\tau)$ в виде суммы вещественной и мнимой частей

$$f(\tau) = R + iJ, \qquad (4)$$

абсолютное значение подынтегрального выражения есть e^{-xR}. Для больших значений x существенный вклад в интеграл в первом приближении дают только окрестности точек вдоль контура, где R принимает минимальное значение. Положим $\tau = a + ib$, и пусть R есть ордината поверхности, натянутой над плоскостью a, b. Мы хотим найти такой контур интегрирования, чтобы условия для расчета интеграла оказались наиболее благоприятными.

Прежде всего отметим следующее обстоятельство. Пусть мы выполнили интегрирование вплоть до какой-то точки. Тогда из всех возможных направлений пути интегрирования, которые он может иметь в этой точке, мы выберем такое, в котором R возрастает быстрее всего. Если s — это предпочтительное направление, а n перпендикулярно ему, то $\partial R/\partial n = 0$, или поскольку $\partial R/\partial n = \partial J/\partial s$, путь, вдоль которого мы хотим двигаться дальше, дается уравнением

$$J = \text{const}.$$

Кривая с такими конечными точками совсем не обязательно существует, а в общем случае ее и нет. Ясно, однако, что если весь путь интегрирования можно совместить с кривой $J = \text{const}$, то имеют место наиболее благоприятные условия для расчета интеграла при больших x. Соответственно мы постараемся выяснить, существует ли на самом деле такая кривая с указанными конечными точками или нет. Заметим, что (в силу требований сходимости) положение этой кривой выбирается так, чтобы R везде было положительным. Поэтому независимо от других свойств пути интегрирования R, очевидно, должно иметь по крайней мере один минимум на этой кривой. Если взять кривую $J = \text{const}$, вдоль которой, по определению,

$\partial R/\partial n$ везде равно нулю, она должна пройти по меньшей мере один раз через точку, где равна нулю производная от R по всем направлениям. Такая точка должна обязательно быть седловой точкой, так что мы приходим к результату:

Только кривые $J = \text{const}$, *проходящие через седловую точку, могут иметь свои конечные точки в надлежащих областях.*

Вдобавок ко всему сказанному мы должны выяснить, как положение седловой точки зависит от отношения $\alpha/x = \xi$.

Поскольку в седловой точке $\partial R/\partial s$ равно нулю для любого направления s, то же самое справедливо и для $\partial J/\partial s$, т. е. положение седловой точки определяется условием

$$\partial f(\tau)/\partial\tau = 0, \quad \text{т. е. } \cos\tau = \xi. \tag{5}$$

Как известно, (5) отображает плоскость ξ с разрезами от 1 до ∞ и от -1 до $-\infty$ на полосу плоскости τ от 0 до π, так что для любого комплексного значения ξ соответствующая седловая точка всегда лежит внутри полосы $[0, \pi]$, например при $\tau = \tau_0$. Такие точки лежат также при $\tau = \tau_0 + 2\pi n$ и $\tau = -\tau_0 + 2\pi n$, где

$$n = 0,\ 1,\ 2,\ 3,\ \ldots,\ -1,\ -2,\ -3,\ \ldots$$

В нашем случае, когда как x, так и α считаются вещественными, ξ всегда вещественно и может принимать все значения от 0 до ∞; при этом соответствующая седловая точка $\tau = \tau_0$ принимает значения от $\pi/2$ до 0 на вещественной оси и значения от 0 до $0 - i\infty$ на мнимой оси в плоскости τ таким образом, что значения $\tau = \pi/2,\ 0,\ -i\infty$ соответствуют значениям $\xi = 0,\ 1,\ \infty$. В то же время вторая седловая точка $\tau = -\tau_0$ перемещается от значения $-\pi/2$ через 0 до $+i\infty$.

Переходим к исследованию кривых $J = \text{const}$, проходящих через нашу седловую точку $\tau = \tau_0$. Здесь мы будем различать два случая, а именно:

1) $0 < \xi < 1$, т. е. $0 < \alpha < x$; седловая точка на вещественной оси;

2) $1 < \xi < \infty$, т. е. $x < \alpha < \infty$; седловая точка на мнимой оси.

Если положить $\tau_0 = a_0 + ib_0$, то в случае 1), когда $b_0 = 0$, мы получим следующую формулу для кривой $J = \text{const}$, проходящей через седловую точку (ср. (3)):

$$\operatorname{Im}\,[i(\sin\tau - \tau\cos\tau_0)] = \operatorname{Im}\,[i(\sin\tau_0 - \tau_0\cos\tau_0)], \tag{6}$$

т. е.

$$\sin a\,\operatorname{ch} b - a\cos a_0 = \sin a_0 - a_0\cos a_0, \tag{6'}$$

или

$$\operatorname{ch} b = \frac{\sin a_0 + (a - a_0)\cos a_0}{\sin\alpha}. \tag{6''}$$

Если построить $\sin a$ как функцию a, видно, что числитель в правой части есть угловой коэффициент касательной при $a = a_0$ и что при изменении a от 0 до π правая часть изменяется от ∞ до 1. Последнее значение она принимает при $a = a_0$ и от этого значения она растет, достигая бес-

конечности при $a = \pi$. Следовательно, при $\xi < 1$ кривая $J = \mathrm{const}$ всегда имеет форму, показанную на рис. 2, и лежит, например, целиком внутри полосы $[0, \pi]$. При этом ветви кривой B и A', переходящие друг в друга при отражении, соответствуют значениям a в интервале $0 < a < a_0$. Ветви A и B', также переходящие друг в друга при отражении, соответствуют значениям a в интервале $a_0 < a < \pi$.

Легко видеть, что при встрече в седловой точке кривые образуют углы, которые все равны $\pi/2$, так что A непрерывно переходит в A', а B — в B'. На одной из двух кривых (BB') R убывает по обе стороны от седловой точки скорейшим возможным образом, на другой кривой (AA') R возрастает скорейшим возможным образом. Таким образом, последняя удовлетворяет нашему условию и, кроме того, имеет подходящие конечные точки; ее мы используем в качестве контура интегрирования.

На рис. 3, *а* схематически изображено изменение R вдоль этой кривой.

В случае 2) $(\xi > 1)$ τ_0 лежит на мнимой оси τ, так что $a_0 = 0$. Подставляя это в (6), мы получаем следующее уравнение кривой $J = \mathrm{const}$:

$$\sin a \operatorname{ch} b - a \operatorname{ch} b_0 = 0, \tag{7}$$

или

$$\operatorname{ch} b / \operatorname{ch} b_0 = a / \sin a. \tag{7'}$$

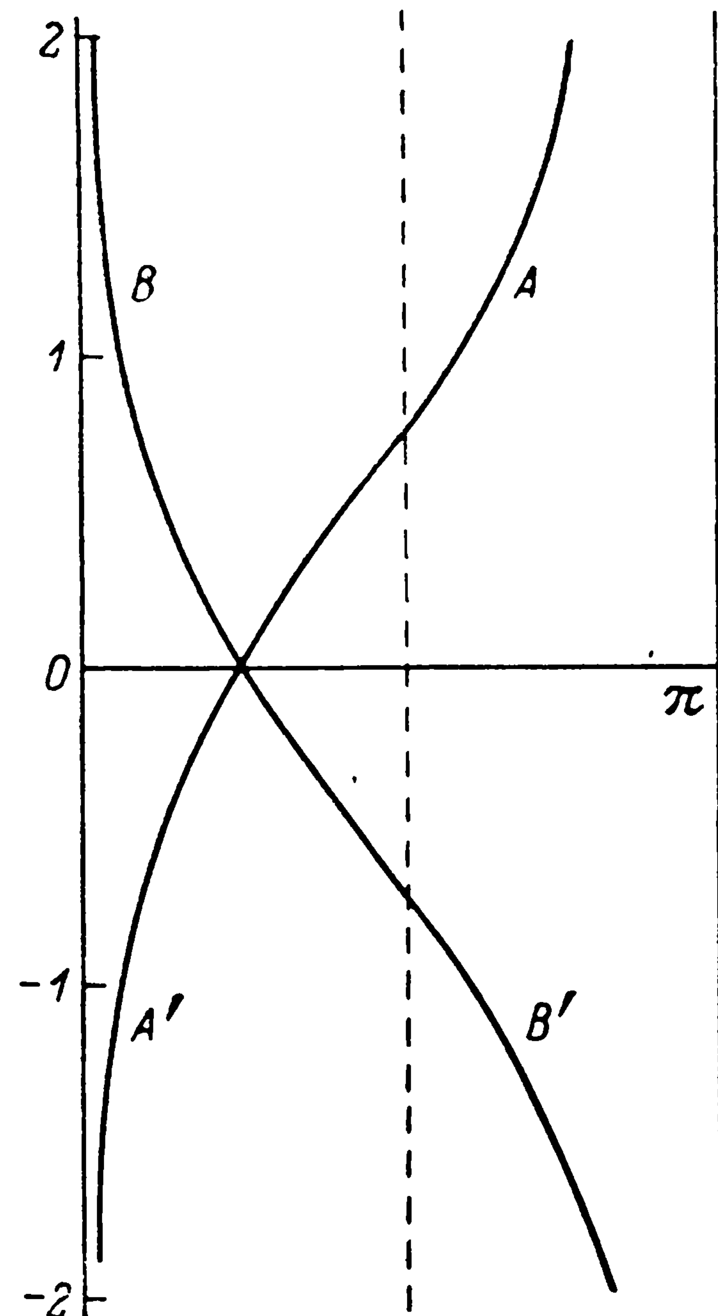


Рис. 2.

Согласно (7) или соответственно (7′), одна из кривых, проходящих через точку $\tau = \tau_0$, совпадает с мнимой осью τ, другая идет из $-\pi - i\infty$ через седловую точку τ_0 в $+\pi - i\infty$.

Кривые $J = \mathrm{const}$, проходящие через другую седловую точку (рис. 4) $\tau = \tau_0' = -\tau_0$, получаются отражением предыдущих кривых относительно вещественной оси τ; это, во-первых, опять-таки мнимая ось τ и, во-вторых, кривая, которая начинается от $-\pi + i\infty$, проходит через седловую точку $\tau = \tau_0'$ и кончается в $+\pi + i\infty$.

Кривая $J = \mathrm{const}$, соединяющая подходящие конечные точки, должна обязательно проходить через обе седловые точки, $\tau = -\tau_0$ и $\tau = \tau_0$. Как видно из рисунка, это кривая B от $\pi + i\infty$ до $\tau = -\tau_0$ и «кривая A» (мнимая ось) от $\tau = -\tau_0$ через точку $\tau = \tau_0$ и далее до $\tau = -i\infty$. Вдоль ее части от $\tau = \pi + i\infty$ до $\tau = \tau_0' = -\tau_0$ и далее до $\tau = \tau_0$ R монотонно убывает, как это схематически показано на рис. 3, *б*, а от последней точки возрастает скорейшим возможным образом.

Предельный случай $\xi = 1$ — это особый случай, когда две седловые точки, τ_0 и $-\tau_0$, сливаются в точке $\tau = 0$, так что $f(\tau)$ ведет себя в окрестности этой точки как τ^3 (см. формулу (3)). Соответственно три кривые $J = \text{const}$ проходят через эту точку под углами 60° друг к другу; это — мнимая ось τ (кривая A) и две трансцедентные кривые B и C, описываемые уравнением

$$\text{ch}\, b = a/\sin a \tag{8}$$

и изображенные на рис. 5.

Очевидно, контур интегрирования выбирается следующим образом: кривые B от $\tau = \pi + i\infty$ до $\tau = 0$ и мнимая ось A от $\tau = 0$ до $\tau = 0 -$

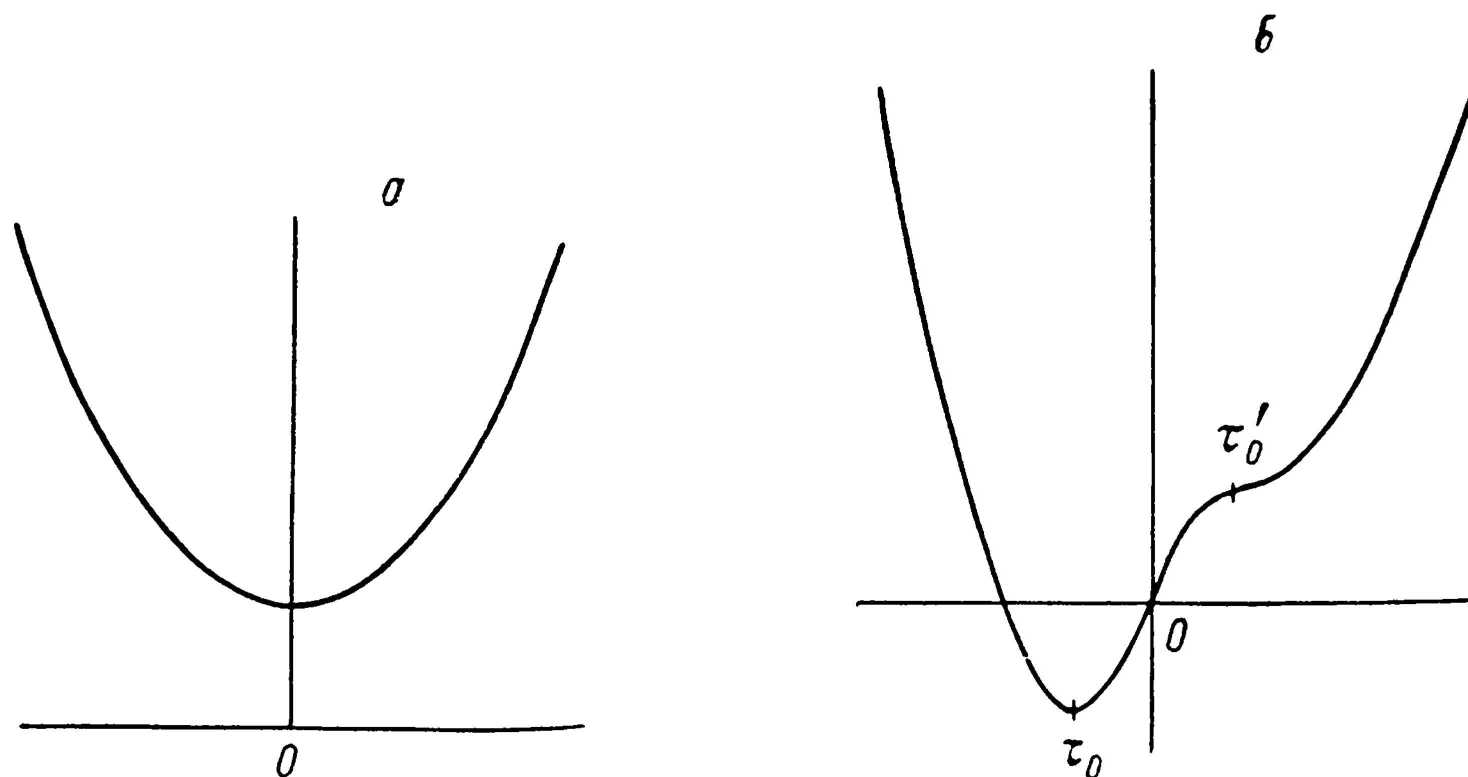


Рис. 3.

$-i\infty$, причем на обеих кривых от $\tau = 0$ R возрастает скорейшим возможным образом. Рис. 3, *а* качественно изображает поведение функции R во всех случаях. Единственная особенность рис. 3, *а* состоит в том, что в точке $\tau = -\tau_0 = \tau_0'$ изображенная на ней кривая касается горизонтальной оси.

Определив контур интегрирования, мы должны теперь обратиться к фактическому вычислению интеграла. Чтобы придать нашим соображениям определенность, будем основывать дальнейший анализ на рис. 2, т. е. будем считать $\xi < 1$. Другие случаи можно рассмотреть в точности таким же образом. Поскольку путь интегрирования определяется с помощью формулы $J = J_0 = \text{const}$, нам удобно при фактическом вычислении интеграла перейти от τ к новой переменной интегрирования $f(\tau)$ или $f(\tau) - \text{const}$. Если взять в качестве постоянной $f(\tau_0)$, т. е. значение, которое принимает $f(\tau)$ в седловой точке, тогда в плоскости переменной t, которая определяется как

$$t = f(\tau) - f(\tau_0), \tag{9}$$

интегрировать следует вдоль вещественной оси. Интегрированию в плоскости τ вдоль половины линии A от $\tau = \pi + i\infty$ до $\tau = \tau_0$ отвечает интегрирование в плоскости t от $t = \infty$ до $t = 0$. Если теперь учесть, что, по определению седловой точки, функция

$$t = f(\tau) - f(\tau_0)$$

ведет себя в окрестности точки $\tau = \tau_0$ как $(\tau - \tau_0)^2$, мы видим, что поворот на угол π, происходящий при переходе от точки в верхней половине линии A к точке на нижней половине, соответствует повороту на угол 2π в плоскости t. Таким образом, интегрирование вдоль нижней половины

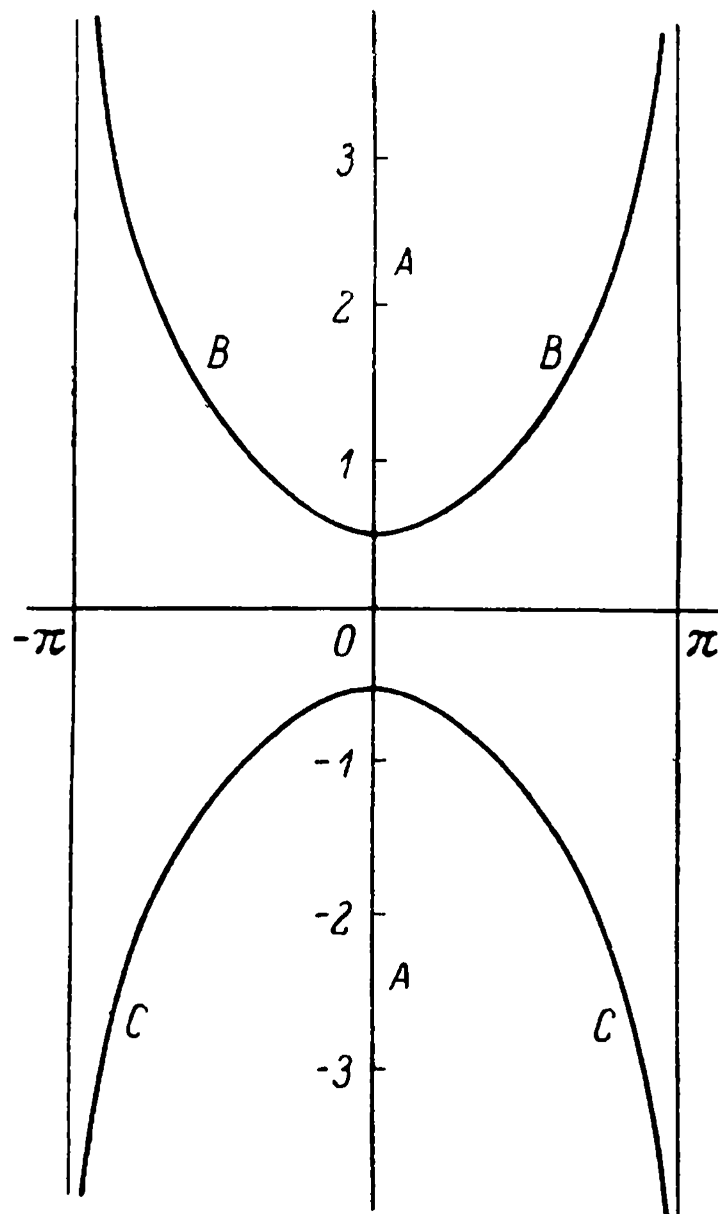


Рис. 4.

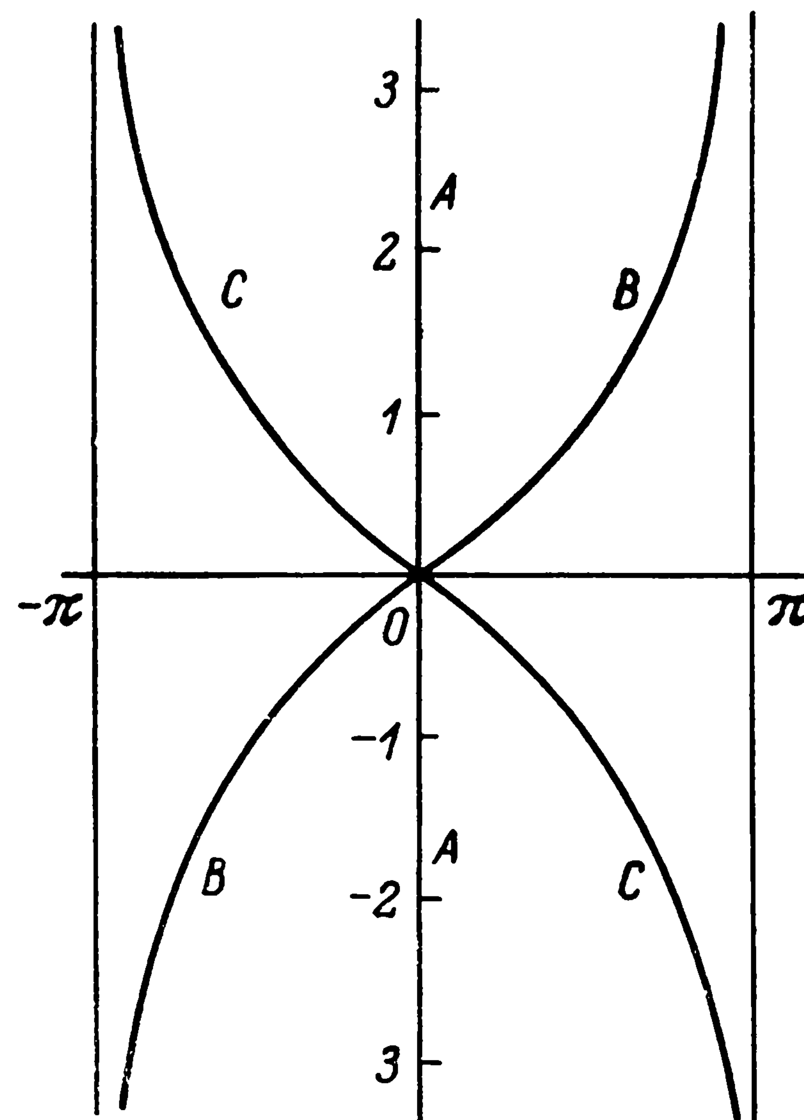


Рис. 5.

кривой A соответствует интегрированию от 0 до ∞ в плоскости t. После введения новой переменной интегрирования интегральное представление функции Ханкеля $H_\alpha^{(2)}(x)$ принимает вид

$$H_\alpha^{(2)}(x) = \frac{1}{\pi} e^{-xf(\tau_0)} \left[\int_0^\infty e^{-xt} \Phi(t)\, dt - \int_0^\infty e^{-xt} \Phi_1(t)\, dt \right], \tag{10}$$

где $\Phi(t)$ и $\Phi_1(t)$ даются как функции t формулой (9) и соотношением

$$\Phi(t), \text{ соответственно } \Phi_1(t) = \frac{1}{f'(\tau)}. \tag{11}$$

Они отличаются только определением корня $t^{1/2}$, по степеням которого они разлагаются в окрестности начала координат в плоскости t. В первом приближении $\Phi(t)$ и $\Phi_1(t)$ равны $\mathrm{const} \cdot t^{-1/2}$, так что они стремятся к бесконечности допустимым образом. Соответственно это приближение позво-

ляет получить асимптотическое разложение для H_α. Если, с другой стороны, удержать в выражениях для $\Phi(t)$ и $\Phi_1(t)$ несколько членов разложения по степеням $t^{1/2}$, это даст ряд для $H_\alpha^{(2)}(x)$ с тем же числом членов, который при постоянном отношении α/x есть степенной ряд по отрицательным степеням $x^{1/2}$. Разумеется, так полученный ряд не сходится; он, однако, является полусходящимся в смысле Пуанкаре[1] и, следовательно, очень хорошо приспособлен для практических расчетов. Оставшаяся проблема, таким образом, является элементарной и состоит в определении коэффициентов разложения величины, представленной только неявным образом в виде функции t.

§ 3. Полусходящиеся ряды в первом случае ($0 < \alpha < x$)

Согласно сказанному в § 2, функция $H_\alpha^{(2)}(x)$ определяется для наших целей формулой (10), так что задача заключается в разложении функции $\Phi(t)$, определенной выражением (11), по степеням $t^{1/2}$. Разумеется, здесь можно действовать разными способами. Нижеследующая процедура делает правило нахождения коэффициентов сравнительно наглядным. Положим временно

$$f(\tau) - f(\tau_0) = t = T^2, \tag{12}$$

где $f(\tau)$ есть функция τ, определенная формулой (3), так что, согласно (11) и (12),

$$\Phi(t) = \frac{1}{f'(\tau)} = \frac{1}{2T}\frac{d\tau}{dT}. \tag{13}$$

Производная $d\tau/dT$ остается конечной при $\tau = \tau_0$ или, что то же самое, $T = 0$, так что можно произвести разложение по положительным степеням T. Если положить

$$\frac{d\tau}{dT} = \sum_{n=0}^{\infty} a_n T^n, \tag{14}$$

то, согласно Коши,

$$a_n = \frac{1}{2\pi i}\int \frac{dT}{T^{n+1}}\frac{d\tau}{dT}, \tag{15}$$

где интеграл берется по контуру в комплексной плоскости T, обходящему начало координат. Если с помощью (12) вернуться к плоскости τ, мы имеем

$$a_n = \frac{1}{2\pi i}\int [f(\tau) - f(\tau_0)]^{-(n+1)/2}\, d\tau, \tag{16}$$

[1] Доказательство полусходимости легко получить, если заметить, что для отброшенной части ряда по степеням t для функции $\Phi(t)$ существует неравенство, аналогичное, например, использованному Борелем в книге [9] для доказательства по способу Коши полусходимости ряда Стирлинга.

где контур интегрирования трансформировался в замкнутый контур, обходящий точку $\tau = \tau_0$. Формула (16) показывает, что все интересующие нас коэффициенты можно получить, разлагая

$$[f(\tau) - f(\tau_0)]^{-(n+1)/2}$$

по степеням $\tau - \tau_0$. Именно, положим

$$f(\tau) - f(\tau_0) = (\tau - \tau_0)^2 \, [c_0 + c_1 (\tau - \tau_0) + c_2 (\tau - \tau_0)^2 + \ldots] \qquad (17)$$

и возведем это выражение в степень

$$[f(\tau) - f(\tau_0)]^{-(n+1)/2} =$$
$$= (\tau - \tau_0)^{-n-1} [a_0(n) + a_1(n)(\tau - \tau_0) + a_2(n)(\tau - \tau_0)^2 + \ldots], \qquad (18)$$

где коэффициенты a можно вычислить по конечному числу коэффициентов c и числу n. Тогда вычет Коши для этого ряда есть a_0 (0) для $n = 0$, a_1 (1) для $n = 1$, a_2 (2) для $n = 2$ и т. д. Согласно (16), a_n (n) совпадает с искомой величиной a_n. Расчеты дают

$$\begin{gathered} c_0 = -\frac{i}{2!} \sin \tau_0, \quad c_1 = -\frac{i}{3!} \cos \tau_0, \quad c_2 = \frac{i}{4!} \sin \tau_0, \\ c_3 = \frac{i}{5!} \cos \tau_0, \quad c_4 = -\frac{i}{6!} \sin \tau_0, \ \ldots \end{gathered} \qquad (19)$$

и позволяют получить следующие общие выражения:

$$\begin{aligned} a_0(n) &= c_0^{-(n+1)/2}, \\ a_1(n) &= c_0^{-(n+1)/2} \left(-\frac{n+1}{1!\,2} \frac{c_1}{c_0} \right), \\ a_2(n) &= c_0^{-(n+1)/2} \left[-\frac{n+1}{1!\,2} \frac{c_2}{c_0} + \frac{(n+1)(n+3)}{2!\,2^2} \frac{c_1^2}{c_0^2} \right], \\ a_3(n) &= c_0^{-(n+1)/2} \left[-\frac{n+1}{1!\,2} \frac{c_3}{c_0} + \frac{(n+1)(n+3)}{2!\,2^2} \cdot 2 \frac{c_1 c_2}{c_0^2} - \right. \\ &\quad \left. - \frac{(n+1)(n+3)(n+5)}{3!\,2^3} \frac{c_1^3}{c_0^3} \right], \\ a_4(n) &= c_0^{-(n+1)/2} \left[-\frac{n+1}{1!\,2} \frac{c_4}{c_0} + \frac{(n+1)(n+2)}{2!\,2^2} \left(2 \frac{c_1 c_3}{c_0^2} + \frac{c_2^2}{c_0^2} \right) - \right. \\ &\quad \left. - \frac{(n+1)(n+3)(n+5)}{3!\,2^3} \frac{c_1^2 c_2}{c_0^3} + \frac{(n+1)(n+3)(n+5)(n+7)}{4!\,2^4} \frac{c_1^4}{c_0^4} \right], \end{aligned} \qquad (20)$$

. . . .

Подставляя в эти формулы значения c_0, c_1, c_2, ... , мы получаем окончательно

$$a_0 = a_0(0) = + \left(-\frac{i}{2} \sin \tau_0 \right)^{-1/2},$$

$$a_1 = a_1(1) = - \left(-\frac{i}{2} \sin \tau_0 \right)^{-1} \frac{1}{3} \operatorname{ctg} \tau_0,$$

$$a_2 = a_2(2) = +\left(-\frac{i}{2}\sin\tau_0\right)^{-3/2}\left(\frac{1}{8}+\frac{5}{24}\operatorname{ctg}^2\tau_0\right), \tag{21}$$

$$a_2 = a_3(3) = -\left(-\frac{i}{2}\sin\tau_0\right)^{-2}\left(\frac{2}{15}\operatorname{ctg}\tau_0+\frac{4}{27}\operatorname{ctg}^3\tau_0\right),$$

$$a_4 = a_4(4) = +\left(-\frac{i}{2}\sin\tau_0\right)^{-5/2}\left(\frac{3}{128}+\frac{7}{576}\operatorname{ctg}^2\tau_0+\frac{385}{3456}\operatorname{ctg}^4\tau_0\right),$$

. . . .

Если положить для краткости

$$u = \left(\frac{2it}{\sin\tau_0}\right)^{1/2}, \tag{22}$$

то

$$\Phi(t), \text{ или соответственно } \Phi_1(t) = \frac{i}{\sin\tau_0}\frac{1}{u}\left[1-\frac{1}{3}\operatorname{ctg}\tau_0 u+\right.$$

$$+\left(\frac{1}{8}+\frac{5}{24}\operatorname{ctg}^2\tau_0\right)u^2-\left(\frac{2}{15}\operatorname{ctg}\tau_0+\frac{4}{27}\operatorname{ctg}^3\tau_0\right)u^3+$$

$$\left.+\left(\frac{3}{128}+\frac{7}{576}\operatorname{ctg}^2\tau_0+\frac{385}{3456}\operatorname{ctg}^4\tau_0\right)u^4-\ldots\right]. \tag{23}$$

Нам все еще нужно определить однозначным образом величину u. Мы имеем в окрестности точки $\tau = \tau_0$

$$\frac{1}{f'(\tau)} = \frac{1}{i(\cos\tau-\cos\tau_0)} = \frac{i}{\sin\tau_0}\frac{1}{\tau-\tau_0} \tag{24}$$

и, поскольку путь интегрирования A в плоскости τ (см. рис. 2) пересекает вещественную ось под углом в 45°, для первой половины этого пути, соответствующей первому интегралу в (10),

$$\tau-\tau_0 = |\tau-\tau_0|\,e^{i\pi/4}. \tag{25}$$

Сравнение формул (24) и (23) показывает, что функция $\Phi(t)$ получается, если в качестве u подставить выражение

$$u = \left(\frac{2t}{\sin\tau_0}\right)^{1/2}e^{i\pi/4}. \tag{26}$$

$\Phi_1(t)$ получится, если подставить

$$u = -\left(\frac{2t}{\sin\tau_0}\right)^{1/2}e^{i\pi/4} \tag{26'}$$

и при этом считать $(2t/\sin\tau_0)^{1/2}$ вещественным положительным.

С учетом этих замечаний формула (10) позволяет сразу получить для $H_\alpha^{(2)}(x)$:

$$H_\alpha^{(2)}(x) = \frac{1}{\pi}e^{-ix(\sin\tau_0-\tau_0\cos\tau_0)}\left[\frac{e^{i\pi/4}\Gamma(1/2)}{\left(\frac{x}{2}\sin\tau_0\right)^{1/2}}+\left(\frac{1}{8}+\frac{5}{24}\operatorname{ctg}^2\tau_0\right)\times\right.$$

$$\times \frac{e^{i3\pi/4}\Gamma(3/2)}{\left(\frac{x}{2}\sin\tau_0\right)^{3/2}} + \left(\frac{3}{128} + \frac{7}{576}\operatorname{ctg}^2\tau_0 + \frac{385}{3456}\operatorname{ctg}^4\tau_0\right)\frac{e^{i5\pi/4}\Gamma(5/2)}{\left(\frac{x}{2}\sin\tau_0\right)^{5/2}} + \ldots\Bigg]. \tag{27}$$

При вычислении разности интегралы с четными степенями $t^{1/2}$ взаимно уничтожились.[2]

Подведем итоги.

Если индекс α меньше аргумента x, который считается большим по сравнению с единицей, и мы определили вещественный угол τ_0 соотношением

$$\cos\tau_0 = \alpha/x,$$

то $H_\alpha^{(2)}(x)$ представляется полусходящимся рядом (27).

Обратим внимание на своеобразную зависимость от α и x, обусловленную наличием величины τ_0. Легко показать, что для небольших значений α выражение (27) сводится к известному приближению. А именно, поскольку $\cos\tau_0 = \alpha/x$, мы имеем для этого случая приближенно

$$\tau_0 = \pi/2, \quad \sin\tau_0 = 1,$$

так что первый член в (27) принимает вид

$$H_\alpha^{(2)}(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi x}}\, e^{-ix} e^{i\frac{\pi}{2}\alpha} e^{i\frac{\pi}{4}}. \tag{28}$$

Такое же выражение было получено, например, Нильсеном как асимптотическое значение для больших x и, мы должны добавить, ограниченных значений α.

Чтобы получить целиком ряд, найденный Ханкелем [10] для $H_\alpha^{(2)}(x)$ при тех же предположениях (α мало по сравнению с x, x велико по сравнению с единицей), удобнее исходить не из формулы (10), а учесть с самого начала в интеграле (1) конечность α, записав этот интеграл в виде

$$H_\alpha^{(2)}(x) = -\frac{1}{\pi}\int\limits_{(2)} e^{-ix\sin\tau} e^{i\alpha\tau}\, d\tau$$

и считая функцией $f(\tau)$ только величину $i\sin\tau$ в экспоненте. Тогда тот же самый ход рассуждений, как и выше, приводит к тому, что в качестве новой переменной t вводится функция $i(\sin\tau - 1)$, а затем функция

$$\frac{1}{i\cos\tau}\, e^{i\alpha\tau}$$

разлагается по степеням t. Можно убедиться, что таким путем получается в точности ряд в форме Ханкеля.

[2] Выражение (27) определено таким образом, что все дробные степени следует считать вещественными положительными.

Неудобство представления (27) заключается в том, что когда отношение α/x приближается к единице, то τ_0 становится очень малым, а величина $\operatorname{ctg}\tau_0$, фигурирующая в этой формуле, — очень большой. Вблизи $\alpha/x = 1$ это выражение ведет себя в данном случае как неравномерно сходящийся ряд, поскольку при приближении α к x значения x должны быть все больше и больше, чтобы, например, первый член являлся сравнительно хорошим приближением. Ясно, однако, что такое положение дел можно было предвидеть с самого начала. А именно, при приближении к нулю седловой точки $\tau = \tau_0$ седловая точка $\tau = -\tau_0$ тоже стремится к нулю. Но поскольку одновременно сближаются и изображения седловых точек в плоскости t и они являются точками ветвления функции $\Phi(t)$, по мере приближения α и x радиус сходимости ряда для $\Phi(t)$ становится все меньше и меньше, а это, как легко видеть, означает, что формула (27) делается все менее и менее пригодной.

По этой причине в следующем параграфе мы получим другое представление для случая, когда α/x близко к единице.

§ 4. Полусходящийся ряд для $H_\alpha^{(2)}(x)$ в предельном случае $\alpha \simeq x$

Положим

$$\alpha/x = 1 - \varepsilon, \tag{29}$$

где, по предположению, которое мы делаем в данном параграфе, ε — очень малое число по сравнению с единицей. Если ε равно нулю, согласно (1), представление для $H_\alpha^{(2)}(x)$ принимает вид

$$H_\alpha^{(2)}(x) = -\frac{1}{\pi}\int e^{-ix(\sin\tau - \tau)}\,d\tau, \tag{30}$$

где интеграл берется вдоль контура, детально описанного в конце § 2. Если ε отлично от нуля, но очень мало́, естественно выбрать соотношение, определяющее нашу цилиндрическую функцию, с учетом (29), в следующем виде:

$$H_\alpha^{(2)}(x) = -\frac{1}{\pi}\int e^{-ix(\sin\tau - \tau)}e^{-i\varepsilon x\tau}\,d\tau, \tag{31}$$

и мы будем считать главным только первый множитель в подынтегральном выражении. Способ рассуждений здесь остается тем же самым, как и предложенный, но не осуществленный для ряда Ханкеля в § 3. Сперва положим

$$t = i(\sin\tau - \tau). \tag{32}$$

Интегрировать надо вдоль вещественной оси в плоскости t сначала от ∞ до 0, затем от 0 до ∞.

Результат имеет вид

$$H_\alpha^{(2)}(x) = \frac{1}{\pi}\left[\int_0^\infty e^{-xt}\Phi(t)\,dt - \int_0^\infty e^{-xt}\Phi_1(t)\,dt\right], \tag{33}$$

где $\Phi(t)$ как функция t получается с помощью (32) в следующем виде:

$$\Phi(t) = \frac{1}{i(\cos\tau - 1)} e^{-i\varepsilon x\tau}. \qquad (34)$$

$\Phi_1(t)$ отличается от $\Phi(t)$ только определением дробных степеней t. Очевидно, переменную T, определенную формулой (12) и подходящую для случая простой седловой точки (рис. 2), нужно теперь заменить новой вспомогательной переменной $t = T^3$, коль скоро две седловые точки на рис. 5 совпадают. Соответственно теперь получается разложение по степеням $t^{1/3}$. Если написать

$$\Phi(t) = t^{-2/3} \sum_{n=0}^{\infty} a_n t^{n/3}, \qquad (35)$$

то для коэффициентов a_n, точно так же как и в § 3, получится выражение

$$a_n = \frac{1}{2\pi i}\frac{1}{3} e^{-i\frac{n+1}{3}\frac{\pi}{2}} \int \frac{e^{-i\varepsilon x\tau}}{(\sin\tau - \tau)^{(n+1)/3}} dt, \qquad (36)$$

где интегрирование производится вокруг начала координат в плоскости τ. Если, в соответствии со сказанным в предыдущем параграфе, определить дробные степени в разложениях $\Phi(t)$ и $\Phi_1(t)$ надлежащим образом, вычисления дают

$$\Phi(t) = \left(\frac{2}{9}\right)^{1/3} e^{i\pi/6} t^{-2/3} \left[1 - i\varepsilon x 6^{1/3} e^{i\pi/6} t^{1/3} - \left(\frac{\varepsilon^2x^2}{2} - \frac{1}{20}\right) 6^{2/3} e^{i2\pi/6} t^{2/3} + \right.$$
$$\left. + i\left(\frac{\varepsilon^3x^3}{6} - \frac{\varepsilon x}{15}\right) 6^{3/} e^{i3\pi/3} t^{3/3} + \left(\frac{\varepsilon^4x^4}{24} - \frac{\varepsilon^2x^2}{24} + \frac{1}{280}\right) 6^{4/3} e^{i4\pi/3} t^{4/3} + \ldots\right],$$
$$\Phi_1(t) = \left(\frac{2}{9}\right)^{1/3} e^{-i\pi/2} t^{-2/3} \left[1 - i\varepsilon x 6^{1/3} e^{-i\pi/2} t^{1/3} - \right. \qquad (37)$$
$$- \left(\frac{\varepsilon^2x^2}{2} - \frac{1}{20}\right) 6^{2/3} e^{-i\pi} t^{2/3} + i\left(\frac{\varepsilon^3x^3}{6} - \frac{\varepsilon x}{15}\right) 6^{3/3} e^{-i3\pi/2} t^{3/3} +$$
$$+ \left(\frac{\varepsilon^4x^4}{24} - \frac{\varepsilon^2x^2}{24} + \frac{1}{280}\right) 6^{4/3} e^{-i2\pi} t^{4/3} + \ldots$$

Подставляя эти выражения в (33) и интегрируя почленно, мы получаем для $H_\alpha^{(2)}(x)$:

$$H_\alpha^{(2)}(x) = \frac{2i}{3\pi}\left[e^{-i\pi/6} 6^{1/3} \sin\frac{\pi}{3} \frac{\Gamma(1/3)}{x^{1/3}} - i\varepsilon x e^{-i2\pi/6} 6^{2/3} \sin\frac{2\pi}{3}\frac{\Gamma(2/3)}{x^{2/3}} - \right.$$
$$- \left(\frac{\varepsilon^2x^2}{2} - \frac{1}{20}\right) e^{-i3\pi/6} 6^{3/3} \sin\frac{3\pi}{3}\frac{\Gamma(3/3)}{x^{3/3}} + i\left(\frac{\varepsilon^3x^3}{6} - \frac{\varepsilon x}{15}\right) e^{-i4\pi/6} 6^{4/3} \sin\frac{4\pi}{3} \times$$
$$\left. \times \frac{\Gamma(4/3)}{x^{4/3}} + \left(\frac{\varepsilon^4x^4}{24} - \frac{\varepsilon^2x^2}{24} + \frac{1}{280}\right) e^{-i5\pi/6} 6^{5/3} \sin\frac{5\pi}{3}\frac{\Gamma(5/3)}{x^{5/3}} + \ldots\right]. \qquad (38)$$

Это выражение определено таким образом, что все дробные степени считаются вещественными, положительными.

В частном случае $\varepsilon = 0$, когда α равно x не приближенно, а точно, (38) сводится к [3]

$$H_\alpha^{(2)}(x) = \frac{2i}{3\pi}\left[e^{-i\pi/6}6^{1/3}\sin\frac{\pi}{3}\frac{\Gamma(1/3)}{x^{1/3}} + \right.$$
$$+ \frac{1}{20}e^{-i3\pi/6}6^{3/3}\sin\frac{3\pi}{3}\frac{\Gamma(3/3)}{x^{3/3}} +$$
$$\left. + \frac{1}{280}e^{-i5\pi/6}6^{5/3}\sin\frac{5\pi}{3}\frac{\Gamma(5/3)}{x^{5/3}} + \ldots\right]. \tag{39}$$

§ 5. Полусходящиеся ряды для $H_\alpha^{(2)}(x)$ во втором случае ($\alpha > x$)

В этом случае, как подчеркивалось в § 2, возникает новая ситуация, связанная с тем, что контур интегрирования проходит через две седловые точки. Если опять-таки взять показатель экспоненты в качестве переменной интегрирования, подынтегральное выражение обращается в бесконечность в двух местах на пути интегрирования, соответствующих этим двум седловым точкам. Однако нужно учитывать окрестность только одной седловой точки, поскольку вклад от окрестности другой седловой точки экспоненциально мал по сравнению с первым. В настоящем случае, как явствует из рис. 4, основной вклад проистекает от окрестности нижней седловой точки, которая ранее обозначалась τ_0 (рис. 3, *б*). Положим, как и выше, в § 3,

$$t = f(\tau) - f(\tau_0) = i\,[(\sin\tau - \tau\cos\tau_0) - (\sin\tau_0 - \tau_0\cos\tau_0)] \tag{40}$$

и разложим прежде всего функцию

$$\frac{1}{f'(\tau)} = \frac{1}{i(\cos\tau - \cos\tau_0)} \tag{41}$$

по степеням t. В результате интегрирования по верхней половине контура A (рис. 2), т. е. по мнимой оси плоскости τ, проходящей над седловой точкой $\tau = \tau_0$, или в плоскости t по вещественной оси от ∞ до 0, получается

$$\Phi(t) = \frac{i}{\sin\tau_0}\frac{1}{u}\left[1 - \frac{1}{3}\operatorname{ctg}\tau_0 u + \left(\frac{1}{8} + \frac{5}{24}\operatorname{ctg}^2\tau_0\right)u^2 - \right.$$
$$- \left(\frac{4}{15}\operatorname{ctg}\tau_0 + \frac{2}{27}\operatorname{ctg}^3\tau_0\right)u^3 + \left(\frac{3}{128} + \frac{7}{576}\operatorname{ctg}^2\tau_0 + \right.$$
$$\left.\left. + \frac{385}{3456}\operatorname{ctg}^4\tau_0\right)u^4 + \cdots\right]. \tag{42}$$

Здесь введено сокращение

$$u = \left(\frac{2t}{i\sin\tau_0}\right)^{1/2} e^{i\pi/2}, \tag{43}$$

[3] Третий член в скобках в (38) обращается в нуль, поскольку $\sin(3\pi/3) = 0$. По той же причине равен нулю второй член в (39).

совпадающее с точностью до формы записи с более ранним определением (22). На нижней половине контура A в плоскости τ, после того как пройдена седловая точка $\tau = \tau_0$, или в плоскости t на вещественной оси, если снова удаляться от начала координат, разложение $\Phi(t) = \Phi_1(t)$ имеет опять вид (42), однако с тем отличием, что u теперь определяется формулой

$$u = -\left(\frac{2t}{i\sin\tau_0}\right)^{1/2} e^{i\pi/2}. \tag{43'}$$

Подставляя это выражение в (10) и интегрируя до ∞,[4] мы получаем для $H_\alpha^{(2)}(x)$ выражение

$$H_\alpha^{(2)}(x) = \frac{i}{\pi} e^{-ix(\sin\tau_0 - \tau_0\cos\tau_0)} \left[\frac{\Gamma(1/2)}{\left(i\frac{x}{2}\sin\tau_0\right)^{1/2}} + \left(\frac{1}{8} + \frac{5}{24}\operatorname{ctg}^2\tau_0\right) \times \right.$$
$$\times \frac{\Gamma(3/2)}{\left(i\frac{x}{2}\sin\tau_0\right)^{3/2}} + \left(\frac{3}{128} + \frac{7}{576}\operatorname{ctg}^2\tau_0 + \frac{385}{3456}\operatorname{ctg}^4\tau_0\right) \times$$
$$\left. \times \frac{\Gamma(5/2)}{\left(i\frac{x}{2}\sin\tau_0\right)^{5/2}} + \cdots \right], \tag{44}$$

где по-прежнему дробные степени считаются вещественными, положительными. (Отметим, что, хотя знаменатели этого выражения выглядят мнимыми, на самом деле $i(x/2)\sin\tau_0$ есть вещественная величина).

Подводя итог и сравнивая это выражение с (27), мы видим следующее: *Если индекс α больше аргумента x, который сам больше единицы, а мнимый угол τ определяется отрицательным мнимым корнем уравнения*

$$\cos\tau_0 = \alpha/x, \tag{45}$$

то для $H_\alpha^{(2)}(x)$ существует полусходящийся ряд (44), отличающийся от ряда (27) только определением фигурирующих в нем корней из единицы.

Из (44) можно также получить предельное значение функции Ханкеля для случая, когда α велико по сравнению с x. Если положить $\tau = -ib$, то (поскольку $\cos\tau_0 = \alpha/x$) для больших b в первом приближении

$$\frac{1}{2}e^b = \frac{\alpha}{x}, \quad \text{или} \quad b = \ln\frac{2\alpha}{x},$$

так что

$$\tau_0 = -i\ln 2\frac{\alpha}{x},$$

$$\cos\tau_0 = \alpha/x, \quad \sin\tau_0 = -i\alpha/x.$$

[4] Чтобы убедиться, что можно интегрировать до $t = \infty$, не нарушая полусходимости ряда, вспомним, что та часть, которой мы пренебрегли при возрастающих x, экспоненциально мала по сравнению с правой частью (44).

Подставляя эти выражения в (44), имеем

$$H_\alpha^{(2)}(x) = \frac{i}{\pi}\frac{\Gamma(1/2)}{(\alpha/2)^{1/2}}e^{-\alpha+\alpha\ln(2\alpha/x)},$$

или

$$H_\alpha^{(2)}(x) = \frac{i}{\pi}\sqrt{\frac{2\pi}{\alpha}}\left(\frac{2}{x}\right)^\alpha \alpha^\alpha e^{-\alpha}. \tag{46}$$

Легко видеть, что это выражение совпадает с уже известными. А именно, согласно формуле (1) и (8) книги Нильсена [11, с. 16, 11], $H_\alpha^{(2)}(x)$ асимптотически равно

$$H_\alpha^{(2)}(x) = J_\alpha(x) - iY_\alpha(x) = \frac{i}{\pi}\left(\frac{2}{x}\right)^\alpha \Gamma(\alpha),$$

и, если воспользоваться асимптотической формулой Стирлинга [5] для $\Gamma(\alpha)$:

$$\Gamma(\alpha) = \sqrt{\frac{2\pi}{\alpha}}\alpha^\alpha e^{-\alpha},$$

это выражение сводится к нашей формуле (46).

§ 6. Представления для функций Ханкеля первого рода и функций Бесселя

В предыдущих разделах детально рассматривались только функции Ханкеля второго рода. Если вспомнить, что для вещественных α и x две функции Ханкеля комплексно сопряжены, соответствующие ряды для первой функции Ханкеля $H_\alpha^{(1)}$ можно получить из (27), (38) и (44) без дальнейших расчетов, и они написаны в резюме к следующему параграфу.

Чтобы получить представления для обычных функций Бесселя $J_\alpha(x)$ и $J_{-\alpha}(x)$ для случая $\alpha < x$, можно воспользоваться следующими известными формулами, связывающими функции Бесселя и Ханкеля: [6]

$$\begin{aligned} J_\alpha(x) &= \frac{1}{2}[H_\alpha^{(1)}(x) + H_\alpha^{(2)}(x)], \\ J_{-\alpha}(x) &= \frac{1}{2}[e^{i\alpha\pi}H_\alpha^{(1)}(x) + e^{-i\alpha\pi}H_\alpha^{(2)}(x)]. \end{aligned} \tag{47}$$

Однако при $\alpha > x$ первое соотношение (47) теряет силу. В этом случае из него получилось бы

$$J_\alpha(x) = 0,$$

поскольку две функции Ханкеля, (52′) и (53′), равны по величине и противоположны по знаку. Однако все ряды в этой части работы (для $H_\alpha^{(1)}(x)$

---

[5] См., например, книгу Нильсена [12, с. 96]. Можно заметить, что эта формула также немедленно получается использованным здесь методом из представления Ханкеля для $\Gamma(\alpha)$ в виде интеграла в комплексной плоскости.

[6] Формулы (47) немедленно следуют из формул (3) и (4) Нильсена [11, разд 17].

и $H_\alpha^{(2)}(x)$) являются полусходящимися. Как явствует из определения полусходимости Пуанкаре, можно утверждать только, что разность между рядом, оборванным на n-м члене, и точным значением функции, деленная на точное значение, стремится к нулю для больших x как отрицательная степень x, чей показатель всегда возрастает по абсолютному значению по мере того, как принимается в расчет все большее число членов ряда. В то же время может иметь место отклонение приближенного значения от истинного, которое при больших x, например, убывает экспоненциально, не учитываемое рядом. Таким образом, когда на основе рядов (44) или (52′) и (53′) мы получаем

$$J_\alpha(x) = 0,$$

это не означает, что $J_\alpha(x)$ на самом деле равно нулю, а значит только то, что в данном случае ($\alpha > x$) функция Бесселя настолько меньше функции Ханкеля, что их отношение при x, стремящемся к ∞, стремится к нулю быстрее, чем любая степень x^{-1}. Это положение проиллюстрировано на рис. 1 и 4. А именно, в то время как $H_\alpha^{(2)}(x)$, например, следует вычислять, интегрируя функцию exp $[-xf(\tau)]$ вдоль контура, который начинается в положительной мнимой части комплексной плоскости τ, а кончается в отрицательной мнимой части и, следовательно, должен проходить через *обе* седловые точки, $\tau = \tau_0$ и $\tau = \tau_0'$, если контуром интегрирования является кривая $J = \text{const}$, дело обстоит иначе для случая функции Бесселя $J_\alpha(x)$. Как показывает первое соотношение (47) (см. рис. 1), $J_\alpha(x)$ можно представить в виде интеграла

$$J_\alpha(k) = -\frac{1}{\pi}\int\limits_{(3)} e^{-xf(\tau)}\,d\tau. \tag{48}$$

Его следует брать вдоль контура, начинающегося между $\pi/2 + i\infty$ и $3\pi/2 + i\infty$ и кончающегося между $-\pi/2 + i\infty$ и $-3\pi/2 + i\infty$, который можно получить объединением путей интегрирования (1) и (2). В итоге линия $J = \text{const}$, которую мы выбрали в качестве контура интегрирования на основании высказанных ранее соображений, есть кривая B, изображенная на рис. 4, проходящая через *единственную* седловую точку τ_0'. Можно далее немедленно убедиться, что величина

$$f(\tau_0') = i(\sin\tau_0' - \tau_0'\cos\tau_0')$$

имеет положительное значение, в то время как $f(\tau_0)$ отрицательна. Но поскольку значения функции при очень больших значениях x определяются только ближайшей окрестностью седловой точки, ясно, что при стремлении x к ∞ $J_\alpha(x)$, так же как и отношение $J_\alpha(x)/H_\alpha(x)$ при $\alpha > x$, убывает экспоненциально. Из формулы (48) можно получить полусходящийся ряд для $J_\alpha(x)$ способом, не отличающимся от расчетов, проделанных в § 3 и 5 для функции Ханкеля второго рода, так что мы можем сразу привести окончательный результат:

Если индекс α больше аргумента x, который считается большим по сравнению с единицей, и мы определяем угол τ_0, как в § 5, как отрицательный мнимый корень уравнения

$$\cos \tau_0 = \alpha/x, \tag{49}$$

то для $J_\alpha(x)$ получается представление в виде следующего полусходящегося ряда:

$$J_\alpha(x) = \frac{1}{\pi} e^{ix(\sin \tau_0 - \tau_0 \cos \tau_0)} \left[\frac{\Gamma(1/2)}{\left(i \frac{x}{2} \sin \tau_0\right)^{1/2}} + \left(\frac{1}{8} + \frac{5}{24} \operatorname{ctg}^2 \tau_0\right) \times \right.$$
$$\times \frac{\Gamma(3/2)}{\left(i \frac{x}{2} \sin \tau_0\right)^{3/2}} + \left(\frac{3}{128} + \frac{7}{576} \operatorname{ctg}^2 \tau_0 + \frac{385}{3456} \operatorname{ctg}^4 \tau_0\right) \times$$
$$\left. \times \frac{\Gamma(5/2)}{\left(i \frac{x}{2} \sin \tau_0\right)^{5/2}} + \cdots \right], \tag{50}$$

где дробные степени считаются вещественными, положительными.

Наконец, рассмотрим функцию $J_{-\alpha}(x)$. Вообще говоря, с помощью второй формулы (47) для нее получается приближенное представление и при $\alpha > x$. Эта формула перестает работать, только если α равно целому числу n, поскольку соотношение $H_\alpha^{(1)}(x) = -H_\alpha^{(2)}(x)$, получающееся из полусходящихся рядов, приводит с учетом (47) опять-таки к следствию $J_{-\alpha}(x) = 0$. В этом случае, однако, нет необходимости в дальнейшем исследовании, поскольку, как известно, $J_{-n}(x)$ и $J_n(x)$ не образуют линейно независимой системы решений дифференциального уравнения для цилиндрических функций. Более того, имеет место соотношение [7]

$$J_{-n}(x) = (-1)^n J_n(x),$$

так что данный случай сводится к предыдущему.

§ 7. Сводка результатов

Наконец, мы дадим в данном параграфе сводку приближенных формул для различных цилиндрических функций. Начнем с того, что введем сокращенные обозначения A_n и B_n для функций угла τ_0, фигурирующих в рядах. В каждом из трех случаев, которые мы различаем, а именно, $\alpha < x$, $\alpha > x$ и $\alpha \simeq x$, эти функции можно вычислить по приводимым здесь формулам как функции отношения α/x индекса к аргументу. Происхождение функций A_n как коэффициентов разложения объяснено подробнее в § 3; первые три из них имеют вид

$$A_0(\tau_0) = 1,$$

[7] См., например, книгу Нильсена [11, с. 5].

$$A_1(\tau_0) = \frac{1}{8} + \frac{5}{24}\operatorname{ctg}^2\tau_0,$$
$$A_2(\tau_0) = \frac{3}{128} + \frac{7}{576}\operatorname{ctg}^2\tau_0 + \frac{385}{3456}\operatorname{ctg}^4\tau_0, \tag{51}$$

. . . .

С учетом этих сокращений сводка результатов имеет следующий вид:

1) *Индекс α меньше аргумента x.*

Если определить вещественный угол τ_0 $(0 < \tau_0 < \pi/2)$ с помощью соотношения

$$\cos\tau_0 = \alpha/x,$$

то

$$H_\alpha^{(1)}(x) = \frac{1}{\pi} e^{ix(\sin\tau_0 - \tau_0\cos\tau_0)} \sum_{n=0}^{n} A_n(\tau_0) \frac{e^{-i(2n+1)\pi/4}\,\Gamma(n+1/2)}{\left(\frac{x}{2}\sin\tau_0\right)^{n+1/2}}, \tag{52}$$

$$H_\alpha^{(2)}(x) = \frac{1}{\pi} e^{-ix(\sin\tau_0 - \tau_0\cos\tau_0)} \sum_{n=0}^{n} A_n(\tau_0) \frac{e^{i(2n+1)\pi/4}\,\Gamma(n+1/2)}{\left(\frac{x}{2}\sin\tau_0\right)^{n+1/2}}, \tag{53}$$

$$J_\alpha(x) = \frac{1}{\pi} \sum_{n=0}^{n} A_n(\tau_0) \frac{\Gamma(n+1/2)}{\left(\frac{x}{2}\sin\tau_0\right)^{n+1/2}} \cos\left[x(\sin\tau_0 - \tau_0\cos\tau_0) - (2n+1)\frac{\pi}{4}\right], \tag{54}$$

$$J_{-n}(x) = \frac{1}{\pi} \sum_{n=0}^{n} A_n(\tau_0) \frac{\Gamma(n+1/2)}{\left(\frac{x}{2}\sin\tau_0\right)^{n+1/2}} \cos\left[x(\sin\tau_0 - (\tau_0 - \pi)\cos\tau_0) - (2n+1)\frac{\pi}{4}\right]. \tag{55}$$

2) *Индекс α больше аргумента x.*

Если определить отрицательный мнимый угол τ_0 с помощью соотношения

$$\cos\tau_0 = \alpha/x,$$

то

$$H_\alpha^{(1)}(x) = -\frac{i}{\pi} e^{ix(\sin\tau_0 - \tau_0\cos\tau_0)} \sum_{n=0}^{n} (-1)^n A_n(\tau_0) \frac{\Gamma(n+1/2)}{\left(i\frac{x}{2}\sin\tau_0\right)^{n+1/2}}, \tag{52'}$$

$$H_\alpha^{(2)}(x) = \frac{i}{\pi} e^{-ix(\sin\tau_0 - \tau_0\cos\tau_0)} \sum_{n=0}^{n} (-1)^n A_n(\tau_0) \frac{\Gamma(n+1/2)}{\left(i\frac{x}{2}\sin\tau_0\right)^{n+1/2}}, \tag{53'}$$

$$J_\alpha(x) = \frac{1}{\pi} e^{ix(\sin\tau_0 - \tau_0\cos\tau_0)} \sum_{n=0}^{n} A_n(\tau_0) \frac{\Gamma(n+1/2)}{\left(i\frac{x}{2}\sin\tau_0\right)^{n+1/2}}, \qquad (54')$$

$$J_{-\alpha}(x) = \frac{\sin\alpha\pi}{\pi} e^{-ix(\sin\tau_0 - \tau_0\cos\tau_0)} \sum_{n=0}^{n} A_n(\tau_0) \frac{\Gamma(n+1/2)}{\left(i\frac{x}{2}\sin\tau_0\right)^{n+1/2}}. \qquad (55')$$

3) *Индекс α приблизительно равен аргументу x.*
Если положить

$$\alpha/x = 1 - \varepsilon$$

и определить функции $B_n(\varepsilon x)$ с помощью формул

$$B_0(\varepsilon x) = 1,$$

$$B_1(\varepsilon x) = \varepsilon x,$$

$$B_2(\varepsilon x) = \frac{\varepsilon^2 x^2}{2} - \frac{1}{20},$$

$$B_3(\varepsilon x) = \frac{\varepsilon^3 x^3}{6} - \frac{\varepsilon x}{15}, \qquad (56)$$

$$B_4(\varepsilon x) = \frac{\varepsilon^4 x^4}{24} - \frac{\varepsilon^2 x^2}{24} + \frac{1}{280},$$

. . . .

то

$$H_\alpha^{(1)}(x) = -\frac{2}{3\pi} \sum_{n=0}^{n} B_n(\varepsilon x)\, 6^{n+1/3} e^{i(n+1)\frac{2\pi}{3}} \sin\frac{(n+1)\pi}{3} \frac{\Gamma\left(\frac{n+1}{3}\right)}{x^{(n+1)/3}}, \qquad (52'')$$

$$H_\alpha^{(2)}(x) = -\frac{2}{3\pi} \sum_{n=0}^{n} B_n(\varepsilon x)\, 6^{(n+1)/3} e^{-i(n+1)\frac{2\pi}{3}} \sin\frac{(n+1)\pi}{3} \frac{\Gamma\left(\frac{n+1}{3}\right)}{x^{(n+1)/3}}, \qquad (53'')$$

$$J_\alpha(x) = \frac{1}{3\pi} \sum_{n=0}^{n} B_n(\varepsilon x)\, 6^{(n+1)/3} \sin\frac{(n+1)\pi}{3} \frac{\Gamma\left(\frac{n+1}{3}\right)}{x^{(n+1)/3}}, \qquad (54'')$$

$$J_{-\alpha}(x) = \frac{1}{3\pi} \sum_{n=0}^{n} B_n(\varepsilon x)\, 6^{(n+1)/3} \left[\sin\left(\frac{(n+1)\pi}{3} + \alpha\pi\right) - \sin(n+1+\alpha\pi)\right] \times$$

$$\times \frac{\Gamma\left(\frac{n+1}{3}\right)}{x^{(n+1)/3}}. \qquad (55'')$$

Замечание. То, что приведенные выше формулы охватывают все случаи, когда x велико, и что для значений $x \simeq \alpha$ не существует пробела, т. е. такой области, где были бы не применимы ни формулы (52)—(55), ни формулы (52′)—(55′), ни формулы (52″)—(55″), ясно из следующего анализа. Согласно (52), для малых значений ε (см. (29)), функции $A_n(\tau_0)$ возрастают и становятся порядка ε^{-n}, поскольку вместе с ε становится малым и τ_0. В самом деле, согласно определению (29),

$$\tau_0 = (2\varepsilon)^{1/2}.$$

Если теперь рассмотреть, например, два последовательных члена, T_{n-1} и T_n, ряда (52), мы получим для их отношения

$$T_{n-1}/T_n = \mathrm{const}/x\varepsilon^{3/2},$$

если заменить $\sin\tau_0$ на $\tau_0 = (2\varepsilon)^{1/2}$. Это отношение конечно, если остается конечным $x\varepsilon^{3/2}$, т. е. если ε стремится к нулю как $x^{-2/3}$, если x стремится к ∞. Аналогичным образом для случая $\alpha \simeq x$, как явствует из формулы (52″) с учетом (56), отношение двух последовательных членов, T_{n-1} и T_n, соответствующего ряда можно представить в виде

$$T_{n-1}/T_n = \mathrm{const}\,\varepsilon x^{2/3}.$$

Это отношение (случай (3)) также конечно, если при стремлении x к бесконечности ε стремится к нулю как $x^{-2/3}$. Для случаев 1) и 2) если ε стремится к нулю как $x^{-2/3+\eta}$, T_{n-1}/T_n стремится к нулю как $x^{-3\eta/2}$. Если, с другой стороны, в случае 3) ε таким же образом ведет себя как $x^{-2/3-\eta}$, T_{n-1}/T_n стремится к нулю как $x^{-\eta}$. Отсюда явствует, что формулы (52)—(55) и (52′)—(55′) теряют практический смысл как раз в той области, где начинают работать формулы (52″)—(55″).

Мюнхен,
декабрь 1908 г.

Литература

1. *Debye P.*, Phys. Ztschr., 1908, **9**, 775; Verh. Dtsch. phys. Ges., 1908, **10**, 741.
2. *Raileigh Lord*, Phil. Mag., 1872, **44**, 337.
3. *Riemann B.* Gesammelte mathematische Werke und wissenschaftlicher Nachlass. Leipzig, 1876, S. 400.
4. *Graf J. H.*, *Gubler E.* Einleitung in die Theorie der Besselschen Funktionen. Bern, 1898, Tl. 1, S. 96.
5. *Nicholson J. W.*, Phil. Mag., 1907, **14**, VI, 697.
6. *Lorenz R.*, Oeuvres scientifiques, **I**, p. 405.
7. *Nicholson J. W.*, Phil. Mag., 1908, **16**, VI, 271.
8. *Sommerfeld A.*, Math. Ann., 1895, **47**, 317.
9. *Borel E.* Leçons sur les séries divergentes. Paris, 1901.
10. *Hankel H.*, Math. Ann., 1869, **1**, 494.
11. *Nielsen N.* Handbuch der Theorie der Zylinderfunktionen. Leipzig, 1904.
12. *Nielsen N.* Handbuch der Theorie der Gammafunktionen. Leipzig, 1906.

Статья 2

К ТЕОРИИ УДЕЛЬНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ

Поступила в редакцию
24 июля 1912 г.

Наблюдения температурной зависимости удельной теплоемкости, выполненные в течение последнего времени в лаборатории Нернста, показали со всей убедительностью, что теорема о равнораспределении энергии несправедлива также и для материальных тел. Как известно, Эйнштейн [1] первый привлек внимание к этому обстоятельству и получил формулу для зависимости удельной теплоемкости от температуры с помощью квантовой формулы, полученной Планком [2] для теории излучения. В то время как все измерения обнаруживают поведение, качественно согласующееся с формулой Эйнштейна, имеются количественные расхождения между теорией и экспериментом, которые оказываются тем больше, чем ниже температура. Для улучшения согласия Нернст и Линдеман [3] изменили формулу Эйнштейна, введя в нее в дополнение к частоте ν и вторую частоту $\nu/2$. Введение этой второй частоты отражает практическую необходимость получить формулу, лучшую, чем эйнштейновская, однако пока для выбора этого значения $\nu/2$ не удалось найти никаких серьезных оснований. Ниже мы увидим, что глубоких оснований для этого и не существует. Но хотя само значение $\nu/2$ и не имеет теоретического смысла, можно, с другой стороны, оправдать необходимость введения нескольких частот, как уже отмечал сам Эйнштейн [4]. Соседи колеблющегося атома оказывают на него столь сильное воздействие, что его движение может иметь лишь отдаленное сходство с чисто периодическим движением. Тогда непосредственное применение формулы Планка (с *одной* частотой) естественно становится сомнительным. Если применить к движению атома анализ Фурье, движение можно охарактеризовать бóльшим числом частот; тогда, в соответствии с идеями Эйнштейна, введение нескольких частот представляется обоснованным.

В то время как само это соображение правильно, фактические детали такого расчета весьма трудоемки. Описанный ниже метод приводит гораздо более непосредственно к разумной формуле для удельной теплоемкости. Все это совершенно аналогично доказательству Джинса рэлеевской формулы для излучения.

Если твердое тело состоит из N атомов, которые можно рассматривать как точечные массы, оно представляет собой систему с $3N$ степенями свободы,[1] которая, вообще говоря, может совершать $3N$ различных периодических движений с $3N$ различными колебательными частотами. Самые медленные из этих колебаний — это фактически наблюдаемые звуковые колебания. Самое общее движение, которое может совершать тело, можно

[1] С точки зрения этого определения линейный осциллятор есть система с одной степенью свободы.

представить в виде суперпозиции таких $3N$ форм движения и описать суммой этих движений с $6N$ постоянными.[2] Это относится и к тепловому движению — частному случаю общего движения.

Если бы теорема о равнораспределении имела место, «спектр» твердого тела не нужно было бы определять. С самого начала каждому собственному колебанию следовало бы приписать энергию kT ($k = 1.47 \cdot 10^{-16}$ эрг/град, T — абсолютная температура) и полная энергия твердого тела была бы равна $3NkT$, что, как известно, соответствует закону Дюлонга и Пти. Вместо этого, однако, формула Планка утверждает, что средняя энергия системы с частотой ν при температуре T равна

$$\frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1},$$

где $h = 7.10 \cdot 10^{-27}$ эрг·с — квант действия,[3] $k = 1.47 \cdot 10^{-16}$ эрг/град — постоянная Больцмана. Сначала нужно определить собственные частоты собственных колебаний твердого тела, затем с каждым из этих собственных колебаний связать соответствующую энергию и, наконец, просуммировать по всему спектру. Так можно определить энергию твердого тела при температуре T, а дифференцируя ее — также и удельную теплоемкость C.

Прежде всего нужно определить «акустический спектр» твердого тела произвольного вида, поскольку известно, что U не зависит от этого вида. С этой целью рассмотрим твердое тело как точечную решетку, состоящую из $3N$ материальных точек и имеющую $3N$ колебательных частот, которые получаются из соответствующей системы $3N$ уравнений движения. У нас нет другого выбора, как сделать специальные упрощающие предположения относительно взаимодействия атомов. Разумеется, если эти предположения относительно сил правильные, результаты получатся совершенно правильными. Мы, однако, не хотим сказать, что для расчета удельной теплоемкости нужны совершенно точные сведения о спектре. Наоборот, можно ожидать, что достаточно точная с практической точки зрения формула получится уже, если учесть только характерные свойства этого спектра. Ниже мы хотим показать, что это можно сделать, не рассматривая в деталях силы взаимодействия между атомами.

Мы исходим из обычных уравнений теории упругости. При их выводе твердое тело рассматривается как континуум. Это соответствует тому, что упругому телу приписывается бесконечно много собственных колебаний. На самом деле это, разумеется, не так: твердое тело, состоящее из N атомов, может иметь только $3N$ различных собственных колебаний. Однако расчеты, основанные на уравнениях теории упругости, представят для нас интерес с иной точки зрения, а именно: они дадут нам закон для плотности спектральных линий в акустическом спектре, приходящихся

---

[2] Число постоянных равно $6N$, поскольку для полного описания одного собственного колебания требуются две величины: амплитуда и фаза в некоторый начальный момент.

[3] Это численное значение было дано Пашеном и Герлахом [5].

на частотный интервал $d\nu$. Ниже мы будем рассматривать этот закон распределения плотности спектральных линий как точный. Дискретная структура твердого тела будет учитываться лишь в той мере, в какой она позволяет прийти к следующему выводу: весь спектр состоит не из бесконечного числа, а из $3N$ спектральных линий. Соответственно спектр, вычисленный из уравнений теории упругости, будет обрезан на $3N$-й спектральной линии. Можно с уверенностью утверждать, что спектр реального твердого тела полностью совпадает с рассчитанным спектром при низких частотах. С равной уверенностью можно считать, что для высоких частот, при которых длина волны сравнима с межатомным расстоянием, распределение спектральных линий, рассчитанное, таким образом, может считаться правильным лишь приближенно. Мы, однако, пренебрежем этой ошибкой. Результат оправдывает это и показывает, что она, вероятно, не играет большой роли, поскольку, как мы увидим ниже, приближенный расчет дает формулу для удельной теплоемкости, согласующуюся с экспериментальными данными во всех отношениях. [4] Вместо отдельной частоты теории Эйнштейна теперь возникает целый спектр частот. Согласно сказанному, он характеризуется двумя свойствами: а) наличием предела; б) числом линий на частотный интервал $d\nu$. При этих двух предположениях единственным существенным параметром является частота обрезания ν_m. Это замечание приводит к следующему положению:

Если температуру T выразить в единицах характеристической температуры Θ[a] *рассматриваемого вещества, удельная теплоемкость всех (одноатомных) твердых тел представляется одной и той же кривой. Иными словами, удельная теплоемкость одноатомного твердого тела есть универсальная функция отношения T/Θ.*

Второе положение, которое не ограничивается случаем одноатомных твердых тел, а справедливо в совершенно общем случае, относится к плотности распределения спектральных линий. Оказывается (ср. § 10), что число линий в частотном интервале $d\nu$ пропорционально $\nu^2 d\nu$, т. е. получается тот же самый закон, который, согласно Джинсу, имеет место для излучения абсолютно черного тела. Это приводит к следующему положению:

---

[4] Существует случай, который легко рассмотреть строго. Это случай линейного тела с атомной структурой (ср., например, книгу лорда Рэлея [6, с. 129]). По аналогии с этим случаем можно заключить, что линии плотнее у высокочастотного конца спектра, как и указывает наша приближенная формула.

Поскольку часто подчеркивается, что фундаментальное различие между оптическими и другими известными спектрами заключается в том, что первые имеют конечный предел, я не хочу опускать (на самом деле очевидное) замечание, что фактически, кроме спектра абсолютно черного тела, *не существует никакого другого* спектра, который не имел бы конечного предела. Разумеется, этот предел отнюдь не является точкой сгущения в математическом смысле, как можно было бы ожидать по формуле для оптических серий. Однако, насколько я могу судить, сгущение линий всегда имеет место по соседству с этим пределом. Но поскольку возможно указать расположение электронов, чьи спектры удовлетворяют закону Деландра для спектральных полос, вероятно, следует ожидать, что спектральные серии можно также понимать как собственные колебания электронной системы с конечным числом степеней свободы.

При достаточно низких температурах удельная теплоемкость всех твердых тел пропорциональна третьей степени абсолютной температуры.[5]

Тогда внутренняя энергия оказывается пропорциональной T^4 — по аналогии с законом Стефана—Больцмана для изучения абсолютно черного тела, справедливым при всех температурах. Если бы твердое тело подобно абсолютно черному телу обладало «акустическим спектром», простиравшимся беспредельно, наше положение тоже было бы справедливо при всех температурах. На самом деле оно справедливо только ниже некоторой температуры, различной для разных твердых тел. Ниже мы покажем, что оно справедливо с точностью до 1% при температурах, составляющих 0.1 от температуры Θ, которую мы выше назвали характеристической.

Как будет показано в § 5, частоту ν_m, а вместе с ней и характеристическую температуру Θ можно представить как функцию упругих постоянных твердого тела. По своей структуре такое соотношение соответствует известной формуле Эйнштейна, связывающей его единственную собственную частоту со сжимаемостью. Однако между ними есть и разница, заключающаяся в том, что в нашем случае, кроме сжимаемости, в ответ входит также отношение поперечного сжатия к продольному растяжению. [6] Появление этих двух величин неудивительно, если вспомнить, что свойства упругого тела, согласно обычной теории упругости, определяются двумя постоянными. Вообще же, например, для кристаллов недостаточно даже этих двух величин, чтобы определить Θ, а нужны все упругие постоянные.

Для ясности излагаемый ниже материал делится на часть I, где на основе описанных выше идей выведена формула для удельной теплоемкости и произведено ее сопоставление с данными опыта. В этой части мы пользуемся без доказательства формулой для «акустического спектра». Ее доказательство добавлено в части II.

ЧАСТЬ I

§ 1. Внутренняя энергия и удельная теплоемкость одноатомных твердых тел

Согласно теории упругости, тело объема V обладает неограниченным спектром. Согласно § 10 части II, число собственных колебаний, частоты которых не превышают предельного значения ν, равно

$$z = \nu^3 VF. \tag{1}$$

[5] После того как эти два положения были сформулированы в моих лекциях по термодинамике в зимнем семестре, я сообщил о них на заседании Швейцарского физического общества в Берне и опубликовал их в [7]. Несколько позже Борн и фон Карман [8] получили независимо от этих сообщений формулу для удельной теплоемкости, которая, как легко проверить, согласуется с этими двумя теоремами.

Здесь F — это функция упругих постоянных и плотности ρ. Например, выраженная через сжимаемость $\varkappa$ и отношение поперечного сжатия к продольному растяжению σ, она имеет вид

$$F = \frac{4\pi}{3}\rho^{3/2}\varkappa^{3/2}\left[2\left(\frac{2}{3}\right)^{3/2}\left(\frac{1+\sigma}{1-2\sigma}\right)^{3/2} + \frac{1}{3^{3/2}}\left(\frac{1+\sigma}{1-\sigma}\right)^{3/2}\right]. \quad (2)$$

Сейчас нам достаточно знать, что F представляет собой величину, которую можно вычислить для любого тела, если известны его плотность и упругие постоянные.

Но тело, внутреннюю энергию которого U мы вычисляем, состоит из N атомов и как система с $3N$ степенями свободы может иметь только $3N$ собственных колебаний. Если считать, как говорилось во введении, что всегда можно с достаточной точностью пользоваться соотношением (1), максимальную частоту ν_m можно найти из соотношения

$$3N = \nu_m^3 VF, \quad (3)$$

откуда

$$\nu_m = (3N/VF)^{1/3}. \quad (3')$$

Плотность спектральных линий находится немедленно дифференцированием соотношения (1). Число линий dz, лежащее в частотном интервале $d\nu$, равно

$$dz = 3VF\nu^2 d\nu.$$

Подставляя сюда значение VF из (3)

$$VF = 3N/\nu_m^3,$$

мы имеем

$$dz = 9N\frac{\nu^2\,d\nu}{\nu_m^3}. \quad (4)$$

С другой стороны, мы знаем, что, согласно формуле Планка, каждое собственное колебание с частотой ν обладает энергией

$$\frac{h\nu}{\exp(h\nu/kT) - 1}, \quad (5)$$

где $h = 7.10 \cdot 10^{-27}$ эрг·с обозначает фундаментальный квант действия, $k = 1.47 \cdot 10^{-16}$ эрг/град — постоянная Больцмана, а T — абсолютная температура. Комбинируя (4) и (5), мы получаем для энергии тела U следующее выражение:

$$U = \frac{9N}{\nu_m^3}\int_0^{\nu_m}\frac{h\nu}{\exp(h\nu/kT) - 1}\nu^2\,d\nu. \quad (6)$$

Здесь интегрирование производится по всему акустическому спектру от $\nu = 0$ до $\nu = \nu_m$.

Если теперь определить характеристическую температуру тела Θ с помощью соотношения

$$\Theta = h\nu_m/k \quad (7)$$

и ввести новую безразмерную переменную интегрирования

$$\xi = h\nu/kT, \tag{8}$$

U можно переписать в виде

$$U = 9NkT\left(\frac{kT}{h\nu_m}\right)^3 \int_0^{h\nu_m/kT} \frac{\xi^3\,d\xi}{e^\xi - 1},$$

или с учетом определения (7)

$$U = 9NkT\left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \int_0^{\Theta/T} \frac{\xi^3\,d\xi}{e^\xi - 1}. \tag{9}$$

С учетом известного соотношения, выражающего закон Дюлонга и Пти,

$$U = 3NkT$$

(и вытекающего естественным образом из формулы (9) для случая высоких температур) можем выразить содержание формулы (9) следующими словами:

Энергия тела получается умножением значения, даваемого законом Дюлонга и Пти, на множитель, который является универсальной функцией отношения T/Θ, т. е. температуры T, деленной на характеристическую температуру Θ.

Если положить для краткости

$$\Theta/T = x,$$

то, согласно (9), этот множитель равен

$$\frac{3}{x^3}\int_0^x \frac{\xi^3\,d\xi}{e^\xi - 1}.$$

Если понимать N как число атомов в грамм-атоме вещества, величина (9) представляет собой соответствующую энергию. Дифференцируя эту величину по T, мы получаем атомную теплоемкость при постоянном объеме, C_v. Эту величину мы будем обозначать просто через C, опуская индекс, поскольку это не может привести к недоразумениям. Таким образом, мы имеем из (9):

$$C = 3Nk\left[\frac{12}{x^3}\int_0^x \frac{\xi^3\,d\xi}{e^\xi - 1} - \frac{3x}{e^x - 1}\right], \tag{10}$$

где опять x обозначает отношение Θ/T.

Величина $3Nk$ равна, как известно, 5.955 кал; если обозначить ее через C_∞, поскольку это значение достигается при $T = \infty$, (10) можно переписать в следующем виде:

$$\frac{C}{C_\infty} = \frac{12}{x^3}\int_0^x \frac{\xi^3\,d\xi}{e^\xi - 1} - \frac{3x}{e^x - 1}. \tag{10'}$$

Тем самым подтверждается результат, сформулированный в приложении: *Удельная теплоемкость одноатомного твердого тела есть универсальная функция отношения* $T/\Theta = 1/x$.

§ 2. Приближенная формула и численные результаты

а) Приближенное выражение для малых значений x

Если рассмотреть сперва случай высоких температур, когда отношение Θ/T мало́ по сравнению с единицей, подынтегральное выражение в (10′) можно заменить первым приближением:

$$\frac{\xi^3}{e^\xi - 1} = \xi^2.$$

Тогда интеграл оказывается равным $x^3/3$. С другой стороны, в пределе $x = 0$:

$$\frac{3x}{e^x - 1} = \frac{3x}{x} = 3,$$

что дает для C/C_∞

$$\frac{C}{C_\infty} = \frac{12}{3} - 3 = 1$$

— значение, соответствующее закону Дюлонга и Пти.

В дальнейшем нам потребуются следующие члены разложения, которые мы сейчас вычислим. С учетом сокращенного обозначения $x = \Theta/T$ (9) можно переписать в виде

$$\frac{U}{\Theta C_\infty} = \frac{3}{x^4} \int_0^x \frac{\xi^3 \, d\xi}{e^\xi - 1}.$$

Поскольку, с другой стороны,

$$\frac{d}{dT} = -\frac{\Theta}{T^2}\frac{d}{dx} = -\frac{1}{\Theta}x^2\frac{d}{dx},$$

мы получаем для отношения C/C_∞

$$\frac{C}{C_\infty} = -3x^2 \frac{d}{dx}\left(\frac{1}{x^4}\int_0^x \frac{\xi^3 \, d\xi}{e^\xi - 1}\right). \tag{11}$$

Разложение $1/(e^\xi - 1)$ по степеням ξ хорошо известно; с помощью чисел Бернулли B его можно представить в виде [6]

$$\frac{1}{e^\xi - 1} = \frac{1}{\xi} - \frac{1}{2} + \xi \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \frac{B_n}{(2n)!} \xi^{2n-2}.$$

[6] См., например, [9]. Ряды такого типа, как фигурирующий в формуле для C/C_∞, сходятся только для значений переменной, меньших 2π.

Подставляя это разложение в формулу (11) и выполняя математические операции согласно этой формуле, получаем следующий ряд для C/C_∞:

$$\frac{C}{C_\infty} = 1 - 3\sum_{n=1}^{\infty}(-1)^{n-1}\frac{B_n}{(2n)!}\xi^{n-2}. \qquad (12)$$

Первые числа Бернулли имеют следующие значения:

$$B_1 = \frac{1}{6},\quad B_2 = \frac{1}{30},\quad B_3 = \frac{1}{42},\quad B_4 = \frac{1}{30},$$

$$B_5 = \frac{5}{66},\quad B_6 = \frac{691}{2730},\quad B_7 = \frac{7}{6},\quad \ldots$$

Используя их, мы можем переписать (12) в виде

$$\frac{C}{C_\infty} = 1 - \frac{x^2}{20} + \frac{x^4}{560} - \frac{x^6}{18\,144} + \frac{x^8}{63\,3600} - \frac{x^{10}}{23\,063\,040} + \cdots \qquad (12')$$

При численных расчетах использовались только первые четыре члена этого ряда. В интервале от $x = 0$ до $x = 2$ получается ошибка меньше 1%. Если использовать шесть выписанных членов, при той же максимальной ошибке, интервал можно распространить вплоть до $x = 3$.

б) Приближенное выражение для больших значений x

В этом случае лучше исходить непосредственно из формулы (10′). Начнем опять с вычисления значения, достигаемого в пределе низких температур, т. е. для очень больших значений x.

Величина $3x/(e^x - 1)$ убывает экспоненциально, так что верхний предел в интеграле можно заменить бесконечностью и определить таким образом численное значение интеграла

$$\int_0^\infty \frac{\xi^3\,d\xi}{e^\xi - 1} = \int_0^\infty \xi^3\left(e^{-\xi} + e^{-2\xi} + e^{-3\xi} + \cdots\right)d\xi =$$

$$= 6\left(1 + \frac{1}{2^4} + \frac{1}{3^4} + \frac{1}{4^4} + \cdots\right).$$

Ряд в скобках фигурирует в теории излучения (ср. [10]); он равен

$$\frac{8\pi^4}{4!}B_2 = \frac{\pi^4}{90} = 1.0823.$$

Здесь B_2 — опять второе число Бернулли.

Подставляя это число в (10′), мы получаем для низких температур

$$\frac{C}{C_\infty} = \frac{4}{5}\pi^4\frac{1}{x^3} = \frac{4\pi^4}{5}\frac{T^3}{\Theta^3} = 77.938\frac{T^3}{\Theta^3}. \qquad (13)$$

Тем самым мы удостоверились в справедливости второго положения, сформулированного во введении:

Для достаточно низких температур удельная теплоемкость пропорциональна третьей степени абсолютной температуры.

Кроме того, мы нашли коэффициент пропорциональности. Согласно (13), он равен $77.938/\Theta^3$. С этим законом не согласуются ни формула Эйнштейна, ни формула Нернста—Линдемана — обе они требуют экспоненциального убывания удельной теплоемкости вблизи абсолютного нуля. Ниже мы проверим соотношение (13) на основе существующего экспериментального материала. Стоит, вероятно, заметить, что (13) не противоречит тепловой теореме Нернста, поскольку при низких температурах удельная теплоемкость стремится к нулю достаточно быстро, чтобы интеграл

$$\int_0^T \frac{C}{T}\,dT$$

оставался конечным.

Пропорциональность T^3 есть прямое следствие того обстоятельства, что число колебаний в частотном интервале $d\nu$ пропорционально $\nu^2 d\nu$. Но, с одной стороны, при низких температурах главную роль играют медленные колебания, а с другой — пропорциональность $\nu^2 d\nu$ следует из уравнений теории упругости, которые несомненно применимы для описания медленных колебаний. Поэтому можно сделать вывод, что пропорциональность T^3 имеет место не только для одноатомных, а и вообще для всех твердых тел при достаточно низких температурах.[7]

Чтобы проверить точность закона (13) для более высоких температур и в то же время иметь возможность вести расчеты по формуле (10′) в этой области, мы здесь получим также разложение в ряд, в котором (13) является первым членом. Разлагая подынтегральное выражение в (10′) по степеням $e^{-\xi}$, мы получаем

$$\xi^3/(e^{\xi}-1) = \xi^3 e^{-\xi}(1+e^{-\xi}+e^{-2\xi}+\cdots) = \sum_{n=1}^{\infty} \xi^3 e^{-n\xi}.$$

С другой стороны, интегрируя по частям, мы легко находим

$$\int_0^x \xi^3 e^{-n\xi}\,d\xi = \frac{6}{n^4} - x^4 e^{-nx}\left(\frac{1}{nx}+\frac{3}{n^2x^2}+\frac{6}{n^3x^3}+\frac{6}{n^4x^4}\right),$$

так что интеграл в (10′) можно записать в виде

$$\int_0^x \frac{\xi^3}{e^{\xi}-1}\,d\xi = 6\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^4} - x^4\sum_{n=1}^{\infty} e^{-nx}\left(\frac{1}{nx}+\frac{3}{n^2x^2}+\frac{6}{n^3x^3}+\frac{6}{n^4x^4}\right).$$

[7] Отметим, что, согласно (13), не существует такой температуры, ниже которой энергия излучения превышала бы энергию атомов, если только не существует тел с характеристической температурой выше 135 000°. В этом состоит отличие от формул Эйнштейна и Нернста—Линдемана, согласно которым такая температура имеется для всех тел.

Для отношения C/C_∞ (10′) дает окончательно

$$\frac{C}{C_\infty}=\frac{72}{x^3}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^4}-12x\sum_{n=1}^{\infty}e^{-nx}\left(\frac{1}{nx}+\frac{3}{n^2x^2}+\frac{6}{n^3x^3}+\frac{6}{n^4x^4}\right)-\frac{3x}{e^x-1}. \tag{14}$$

Если заменить сумму $\sum(1/n^4)$ ее значением $\pi^4/90$, приведенным выше, (14) можно переписать в виде

$$\frac{C}{C_\infty}=\frac{4\pi^4}{5}\frac{1}{x^3}-\frac{3x}{e^x-1}-12x\sum_{n=1}^{\infty}e^{-nx}\left(\frac{1}{nx}+\frac{3}{n^2x^2}+\frac{6}{n^3x^3}+\frac{6}{n^4x^4}\right). \tag{14′}$$

Если использовать первые четыре члена этой суммы, то для всего интервала от $x=\infty$ до $x=2$ ошибка получится 0.1%; для ошибки менее 1% достаточны три первых члена. Начиная с $x=12$ C/C_∞ дается с ошибкой менее 1% одним членом $(4\pi^2/5)(1/x^3)$, т. е. от $T=\Theta/12$ до $T=0$ пропорциональность T^3 имеет место с ошибкой менее 1%.

Таблица 1

$x=\frac{\Theta}{T}$	$\frac{1}{x}=\frac{T}{\Theta}$	C/C_∞	C/C_∞ по Эйнштейну	Отклонение, %	C/C_∞ по Нернсту—Линдеману	Отклонение, %
0.250	4	0.997	0.994	—0.3	0.997	0
0.333	3	0.994 (5)	0.989	—0.5	0.994	0
0.500	2	0.988	0.979	—0.9	0.988	0
0.667	1.5	0.978	0.959	—1.9	0.977	—0.1
1.000	1.0	0.952	0.920	—3.3	0.951	—0.1
1.111	0.9	0.941	0.902	—4.1	0.939	—0.2
1.250	0.8	0.926	0.878	—5.2	0.924	—0.2
1.429	0.7	0.904 (5)	0.841	—7.0	0.904	0
1.667	0.6	0.872 (5)	0.799	—8.3	0.873	0
2.000	0.5	0.825	0.724	—12.2	0.823	—0.2
2.500	0.4	0.745	0.610	—18.1	0.744	—0.1
3.333	0.3	0.607 (5)	0.428	—29.5	0.615	+1.2
4.000	0.25	0.503	0.304	—39.5	0.514	+2.2
4.021	0.2488	0.500	—	—	—	—
5.000	0.20	0.369	0.171	—51.1	0.390	+5.7
6.667	0.15	0.213	0.0598	—72.0	0.242	+13.6
10.00	0.10	0.0758	0.0045	—94.2	0.0875	+15.4
13.33	0.075	0.0328	—	—	0.0284	—13.4
20.00	0.050	0.0974	—	—	0.00227	—76.3
40.00	0.025	0.00122	—	—	0.000000412	—100
	0	0	0	—100	0	—100

Наконец, с помощью формул (12′) и (14′) были вычислены значения C/C_∞ как функции T/Θ. Они приведены в табл. 1, в которой даны также значения $1/x=T/\Theta$.

Чтобы можно было сравнивать с двумя другими формулами, использовавшимися до настоящего времени, — формулой Эйнштейна

$$\frac{C}{C_\infty} = \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \qquad (15)$$

и формулой Нернста—Линдемана

$$\frac{C}{C_\infty} = \frac{1}{2}\left[\frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} + \frac{(x/2)^2 e^{x/2}}{(e^{x/2} - 1)^2}\right],$$

значения этих функций приведены в 4-м и 6-м столбцах.[8]

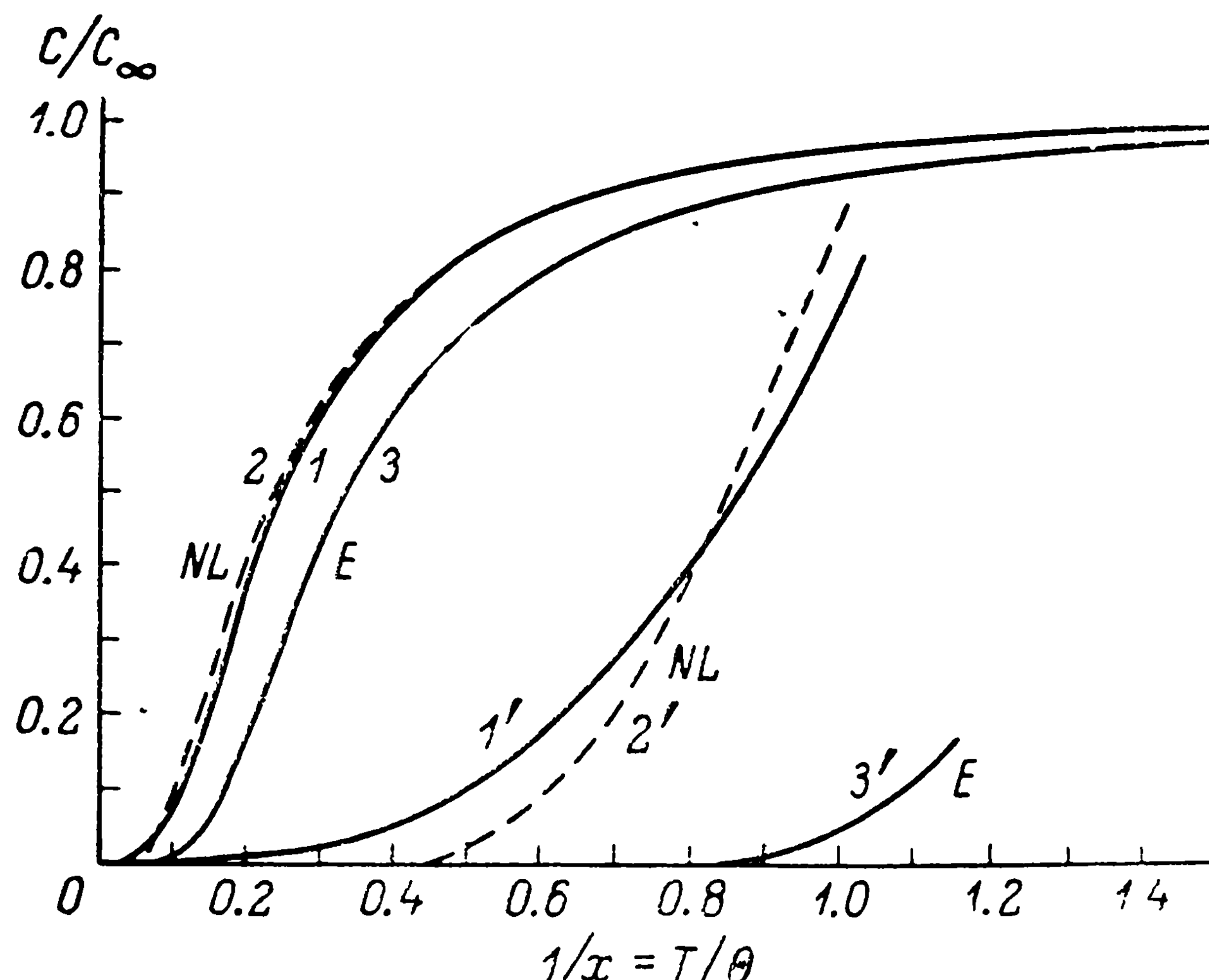


Рис. 1.

В 5-м столбце даны отклонения эйнштейновской функции от нашей (столбцы 4 и 3) в процентах от последней. Видно, что эта разность в процентах сравнительно быстро принимает относительно большие значения. Функция Нернста—Линдемана ведет себя в этом отношении гораздо лучше: вплоть до $T/\Theta = 0.4$ отклонения едва ощутимы, тем не менее они есть и являются отрицательными.[9] Однако при той точности, которой ограничивается таблица, они чуть заметны. При T/Θ, приблизительно равном 0.4, отклонение обращается в нуль. Затем процентная разность снова возрастает, и сначала она положительна; однако затем она снова убывает, обращается в нуль и, наконец, быстро принимает большие отрицательные значения. То, что вблизи абсолютного нуля разность следует считать равной 100%, обусловлено тем обстоятельством, что по

[8] Численные значения не вычислялись заново, а заимствовались из таблиц Поллитцера [11] или же получались интерполяцией между значениями, приведенными там.

[9] Ср. соответствующие замечания в § 3.

формуле Эйнштейна или Нернста—Линдемана удельная теплоемкость должна убывать экспоненциально, в то время как согласно нашей формуле она убывает только как T^3.

Наконец, на рис. 1 построены различные кривые для C/C_∞ как функции $1/x = T/\Theta$. Кривая *1* соответствует нашей формуле (10′). Функция Нернста—Линдемана (NL) представлена кривой *2*. Она изображена штриховой линией, чтобы ее легче было отличить от кривой *1*. Кривая *3* представляет функцию Эйнштейна (E). Как видно из столбца 4 табл. 1, кривая, изображающая функцию Нернста—Линдемана, должна идти сначала ниже, затем выше, а затем снова ниже кривой *1*. Однако в пределах точности чертежа на первом участке обе кривые совпадают. Функция Эйнштейна во всей области меньше, чем (10′). Отличие соответствующих кривых друг от друга для случая низких температур очень трудно показать на чертеже при принятом масштабе. Однако на том же самом чертеже изображены нижние части трех кривых в десятикратно увеличенном масштабе с десятикратно увеличенными абсциссами. Цифры *1′*, *2′* и *3′* отвечают номерам *1*, *2*, *3* первоначальных кривых.

§ 3. Поиски обоснования формулы Нернста—Линдемана для функции C/C_∞

Оказалось, что функция Нернста—Линдемана так хорошо представляет данные опыта в широкой области температур, что неминуемо приходишь к выводу, что она должна быть связана с теоретически обоснованной формулой простым, хотя, может быть, и поверхностным образом. Ниже мы хотим выяснить, в каком смысле можно понимать функцию Нернста—Линдемана как приближенное представление для нашей функции.

Согласно нашему анализу, формула (10′) для C/C_∞ имеет вид

$$\frac{C}{C_\infty} = \frac{12}{x^3}\int_0^x \frac{\xi^3\,d\xi}{e^\xi - 1} - \frac{3x}{e^x - 1}.$$

Формула Нернста—Линдемана в тех же самых обозначениях ($x = \Theta/T$) имеет вид

$$\frac{C}{C_\infty} = \frac{1}{2}\left[\frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} + \frac{(x/2)^2\, e^{x/2}}{(e^{x/2} - 1)^2}\right].$$

Обсудим теперь введение слагаемого $x/2$, кроме x, и поставим следующий вопрос: если предположить, что

$$\frac{C}{C_\infty} = a\,\frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} + b\,\frac{(x/2)^2\, e^{x/2}}{(e^{x/2} - 1)^2}, \tag{16}$$

как следует выбрать две постоянные, a и b, чтобы интеграл от разности (10′) и (16), взятый по температурному интервалу от 0 до ∞, обратился

в нуль? Графически это означает, что полная площадь, заключенная между кривыми *1* и *2* на рис. 1, должна быть с учетом знака равна нулю.[10]

Интеграл от (10′) по температуре есть не что иное, как внутренняя энергия (определенная выше формулой (9)), деленная на $C_\infty = 3Nk$. Используя сокращенное обозначение $x = \Theta/T$, мы можем записать его в виде

$$\Theta \frac{3}{x^4} \int_0^x \frac{\xi^3 \, d\xi}{e^\xi - 1}. \tag{17}$$

Соответствующий интеграл от величины (16), имеющий аналогичный смысл, равен

$$\Theta \left(\frac{a}{e^x - 1} + \frac{b/2}{e^{x/2} - 1} \right). \tag{17'}$$

Чтобы удовлетворить нашему условию, разность двух величин, (17) и (17′), должна обратиться в нуль после подстановки пределов $T = 0$ и $T = \infty$, а именно

$$\left[\frac{3}{x^4} \int_0^x \frac{\xi^3 \, d\xi}{e^\xi - 1} - \frac{a}{e^x - 1} - \frac{b/2}{e^{x/2} - 1} \right]_{T=0}^{T=\infty} = 0. \tag{18}$$

При $T = 0$ $x = \infty$, но при этом скобка в формуле (18) обращается в нуль. С другой стороны, при $T = \infty$ $x = 0$. Для малых значений x величины в (18) можно разложить в ряды следующим образом:

---

[10] При взгляде на рисунок возникает впечатление, что это условие не выполняется. Дело здесь в том, что при выбранном масштабе отрицательные разности, фактически присутствующие при высоких температурах, не видны. Наличие таких разностей лучше всего видно из разложения в ряд для больших T, т. е. малых значений x. Согласно (12′), наша функция равна

$$\frac{C}{C_\infty} = 1 - \frac{x^2}{20} + \frac{x^4}{560}.$$

Функция Нернста—Линдемана легко получается с помощью разложения функции $1/(e^\xi - 1)$, приведенного в § 2:

$$C/C_\infty = 1 - (5/96)\, x^2 + (17/7680)\, x^4.$$

Если коэффициенты в разложении нашей функции представить в виде дробей с теми же самыми знаменателями, выражение для нее примет вид

$$C/C_\infty = 1 - (4.8/96)\, x^2 + (13.71/7680)\, x^4.$$

Поскольку $5 > 4.8$, мы убеждаемся, что значение функции Нернста—Линдемана при малых x (большие T) меньше, чем значение нашей функции. С другой стороны, поскольку $17 > 13.71$, разложение показывает, что для меньших температур соответствующие ординаты оказываются равными, как уже было обнаружено выше, когда T/Θ приблизительно равно 0.4.

$$\frac{3}{x^4}\int_0^x \frac{\xi^3 d\xi}{e^\xi - 1} = \frac{3}{x^4}\int_0^x \left(\xi^2 - \frac{1}{2}\xi^3 + \cdots\right) d\xi = \frac{1}{x} - \frac{3}{8} + \cdots,$$

$$\frac{a}{e^x - 1} = \frac{a}{x} - \frac{a}{2} + \cdots,$$

$$\frac{b/2}{e^{x/2} - 1} = \frac{b}{x} - \frac{b}{4} + \cdots,$$

где следует учесть только члены, обращающиеся в бесконечность при $x = 0$ или остающиеся конечными. Условие (18) можно теперь записать в виде

$$\lim_{x\to 0}\left[\left(\frac{1}{x} - \frac{3}{8}\right) - a\left(\frac{1}{x} - \frac{1}{2}\right) - b\left(\frac{1}{x} - \frac{1}{4}\right)\right] = 0. \qquad (18')$$

Иными словами, a и b должны удовлетворять двум следующим уравнениям:

$$a + b = 1,$$

$$\frac{a}{2} + \frac{b}{4} = \frac{3}{8}. \qquad (19)$$

Отсюда явствует, что

$$a = \frac{1}{2}, \quad b = \frac{1}{2}, \qquad (20)$$

т. е. получаются как раз те значения a и b, которые Нернст и Линдеман использовали в своей формуле.

Таким образом, мы убедились, что, коль скоро наша формула считается правильной, то формула Нернста—Линдемана дает приближение к ней в указанном выше смысле.

§ 4. Сравнение с экспериментом

Здесь на нескольких диаграммах будет продемонстрировано согласие нашей формулы с данными опыта на примерах алмаза, алюминия, меди, серебра и свинца. Вдобавок показана правильность утверждения, что при низких температурах удельная теплоемкость пропорциональна T^3. Наблюдаемые значения мы заимствуем из таблиц Нернста—Линдемана [12]. Они дают удельную теплоемкость при постоянном давлении, C_p. С помощью ее определяется удельная теплоемкость при постоянном объеме, $C_v = C$, по формуле

$$C_v = C_p - AC_p^2 T, \qquad (21)$$

где A — постоянная, которая для Al, Cu, Ag и Pb бралась из этих же таблиц. Для алмаза пересчет производился с помощью другой формулы, а именно:

$$C_v = C_p - A_0 C_p^2 \frac{T}{T_s}, \qquad (21')$$

где $A_0 = 0.0214$, а T_s — температура плавления, которую мы считаем равной $T_s = 3600$ K.

В табл. 2—6 даны температура T, удельная теплоемкость при постоянном давлении C_p, величина ΔC_p (формула (21) или (21′)), которую

Таблица 2

Алмаз ($T_s = 3600$ K)

T, K	C_p, кал	ΔC_p, кал	C_v, кал	C_v/C_∞	T, K	C_p, кал	ΔC_p, кал	C_v, кал	C_v/C_∞
30	0.00	—	0.00	0.000	243	0.95	—	0.95	0.160
42	0.00	—	0.00	0 000	262	1.14	—	1.14	0.191
88	0.03	—	0.03	0 005	284	1.35	—	1.35	0.227
92	0.03	—	0.03	0.005	306	1.58	—	1.58	0.266
205	0.62	—	0.62	0.104	331	1.84	0.01	1.83	0.308
209	0.66	—	0.66	0.111	358	2.12	0.01	2.11	0.354
220	0.72	—	0.72	0.121	413	2.66	0.02	2.64	0.444
222	0.76	—	0.76	0.128	1169	5.45	0.21	5.24	0.880
232	0.86	—	0.86	0.145					

надо вычесть из C_p, чтобы получить C_v, удельная теплоемкость при постоянном объеме C_v и, наконец, отношение C_v/C_∞. Для C_∞ мы принимали значение $C_\infty = 5.955$ кал.

Таблица 3

Алюминий ($A = 2.2 \cdot 10^{-5}$)

T, K	C_p, кал	ΔC_p, кал	C_v, кал	C_v/C_∞
32.4	0.25	—	0.25	0.042
35.1	0.33	—	0.33	0.055
83.0	2.41	0.01	2.40	0.403
86.0	2.52	0.01	2.51	0.421
88.3	2.62	0 01	2.61	0.438
137	3.97	0.04	3.93	0.660
235	5.32	0.15	5.17	0.868
331	5.82	0.25	5.57	0.935
433	6.10	0.35	5.75	0.966
555	6.48	0.52	5.98	1.005

Таблица 4

Медь ($A = 1.3 \cdot 10^{-5}$)

T, K	C_p, кал	ΔC_p, кал	C_v, кал	C_v/C_∞
23.5	0.22	—	0.22	0.037
27.7	0.32	—	0.32	0.054
33.4	0.54	—	0.54	0.092
87.0	3.33	0.01	3.32	0.558
88.0	3.38	0.01	3.37	0.566
137	4.57	0.04	4.53	0.761
234	5.59	0.09	5.50	0.924
290	5.79	0.13	5.66	0.951
323	5.90	0.15	5.75	0.966
450	6.09	0.22	5.87	0.985

Отношение C/C_∞ для алмаза построено на графике (рис. 2), и этот случай используется в определенной мере для проверки точности различных формул. Делается это следующим образом. Значение $C/C_\infty = 0.880$ при $T = 1169$ K считается точным, и по этому единственному значению вычисляется характеристическая температура Θ — сперва на основе формулы Эйнштейна, затем на основе функции Нернста—Линдемана и

наконец на основе нашей формулы.[11] Оказалось, что значению $C/C_\infty = 0.880$ при $T = 1169$ K соответствуют:

По Эйнштейну	$\Theta = 1450$ K
По Нернсту—Линдеману	$\Theta = 1884$ K
По нашей формуле	$\Theta = 1895$ K

Отметим, что в последних двух случаях для Θ получаются значения, совпадающие с точностью до 1/2%. Так обстоит дело и в других случаях,

Таблица 5

Серебро ($A = 2.5 \cdot 10^{-5}$)

T, K	C_p, кал	ΔC_p, кал	C_v, кал	C_v/C_∞
35.0	1.58	—	1.58	0.266
39.1	1.90	—	1.90	0.319
42.9	2.26	—	2.26	0.380
45.5	2.47	0.01	2.46	0.413
51.4	2.81	0.01	2.80	0.470
53.8	2.90	0.01	2.89	0.502
77.0	4.07	0.03	4.04	0.678
100	4.86	0.06	4.80	0.806
200	5.78	0.17	5.61	0.944
273	6.00	0.25	5.75	0.965
331	6.01	0.30	5.71	0.960
535	6.46	0.56	5.90	0.990
589	6.64	0.65	5.99	1.006

Таблица 6

Свинец ($A = 3.0 \cdot 10^{-5}$)[12]

T, K	C_p, кал	ΔC_p, кал	C_v, кал	C_v/C_∞
23.0	2.96	0.01	2.95	0.495
28.3	3.92	0.01	3.91	0.656
36.8	4.40	0.02	4.38	0.735
38.1	4.45	0.02	4.43	0.744
85.5	5.65	0.08	5.57	0.935
90.2	5.71	0.09	5.62	0.945
200	6.13	0.22	5.91	0.993
273	6.31	0.34	5.97	1.002
290	6.33	0.35	5.98	1.004
332	6.41	0.41	6.00	1.007
409	6.61	0.54	6.07	1.02

так что, к счастью, значения Θ, вычисленные Нернстом—Линдеманом, остаются по существу неизменными.

По этим трем значениям Θ построены три кривые рис. 2. Наблюдавшиеся значения, приведенные в табл. 2, указаны кружками. Кривая E изображает функцию Эйнштейна, которая, как мы видим, проходит слишком низко. Штриховая линия NL соответствует функции Нернста—Линдемана, а сплошная непомеченная кривая — нашему теоретическому закону. Последняя проходит сначала слишком высоко, а затем слишком низко; с учетом того, как вычислялась Θ, согласие следует считать хорошим.

Не следует забывать, во-первых, то, что значение $C/C_\infty = 0.880$ при $T = 1169$ K не вполне надежно: поправка к C_v составляет 4% и, кроме

[11] Нам больше не нужно фактически производить вычислений, а приходится только интерполировать между значениями таблицы в § 2. Чтобы быть совершенно уверенными в принятом значении, мы в этом случае не делали интерполяции, а произвели вычисления заново.

[12] Постоянная A, использованная при переходе от C_p к C_v, представляется нам несколько меньшей, чем должно было бы быть. Однако мы преднамеренно сохранили значение Нернста—Линдемана.

того, она вычислена с помощью гипотетической температуры плавления $T_s = 3600$ K. Во-вторых, при ином выборе Θ можно добиться лучшего согласия с данными опыта; этому условию удовлетворяет $\Theta = 1830$ K.

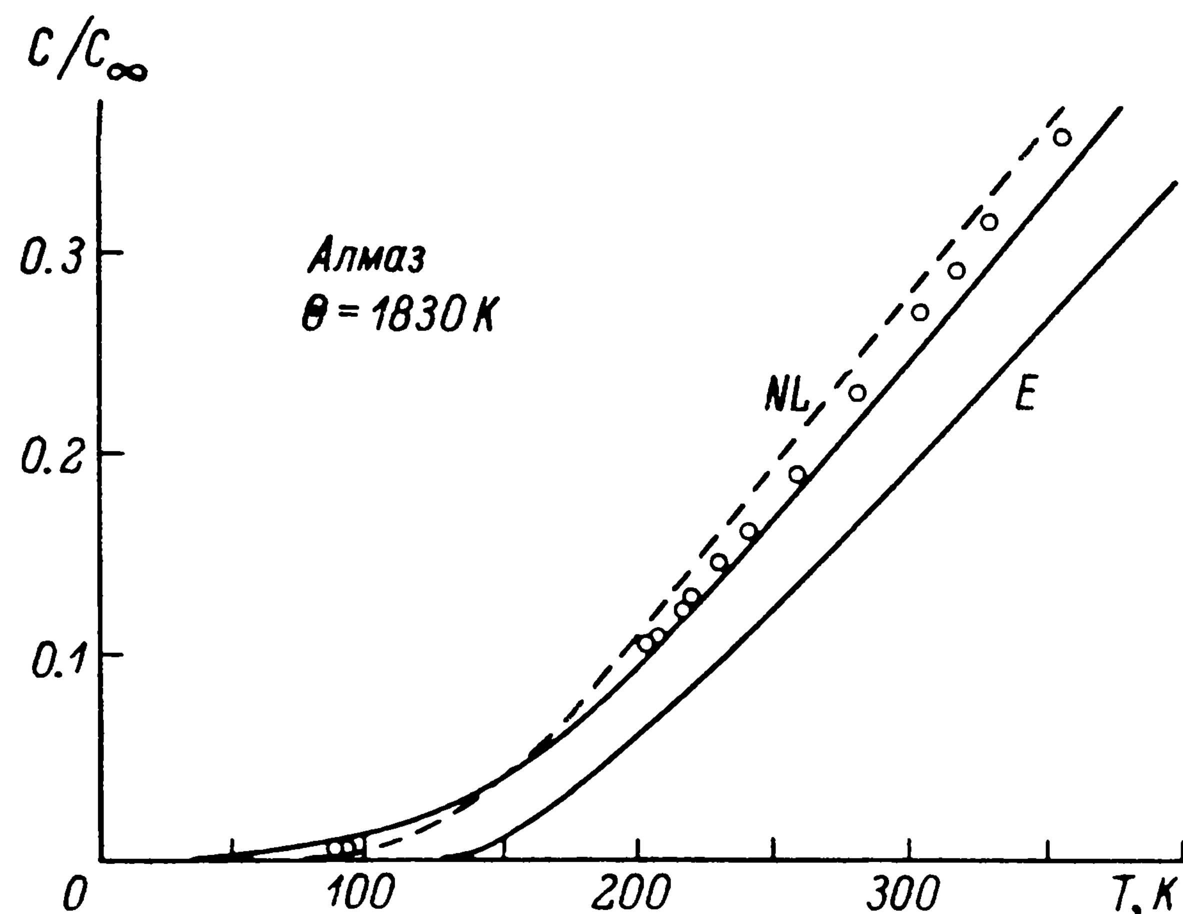


Рис. 2.

Чтобы не загромождать чертежа, мы не построили этой последней кривой.

На рис. 3, 4, 5 и 6 приведены данные опыта для алюминия, меди, серебра и свинца, указанные кружками, и соответствующие теорети-

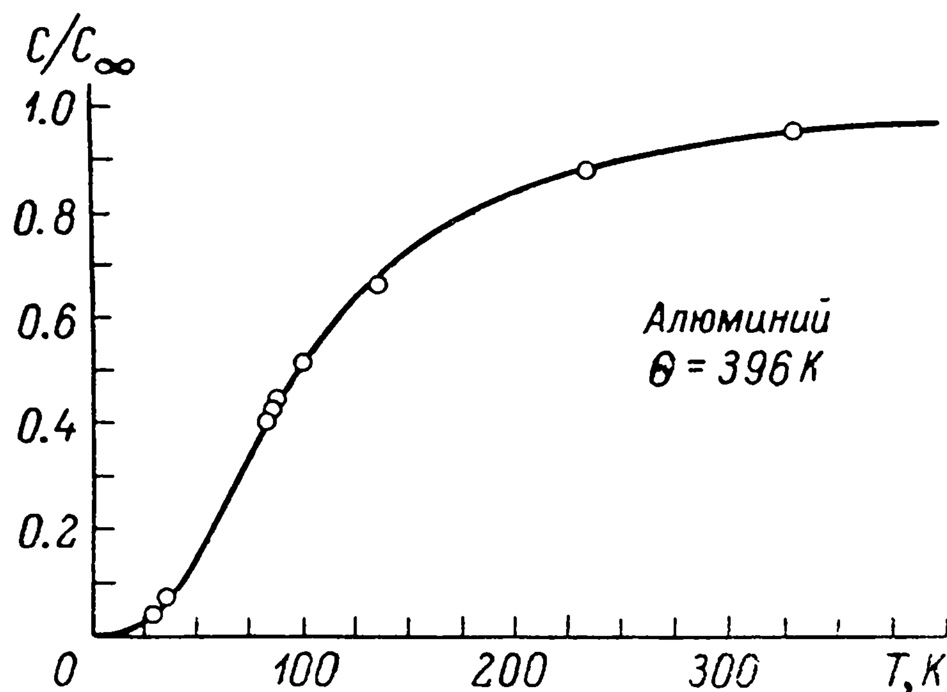


Рис. 3.

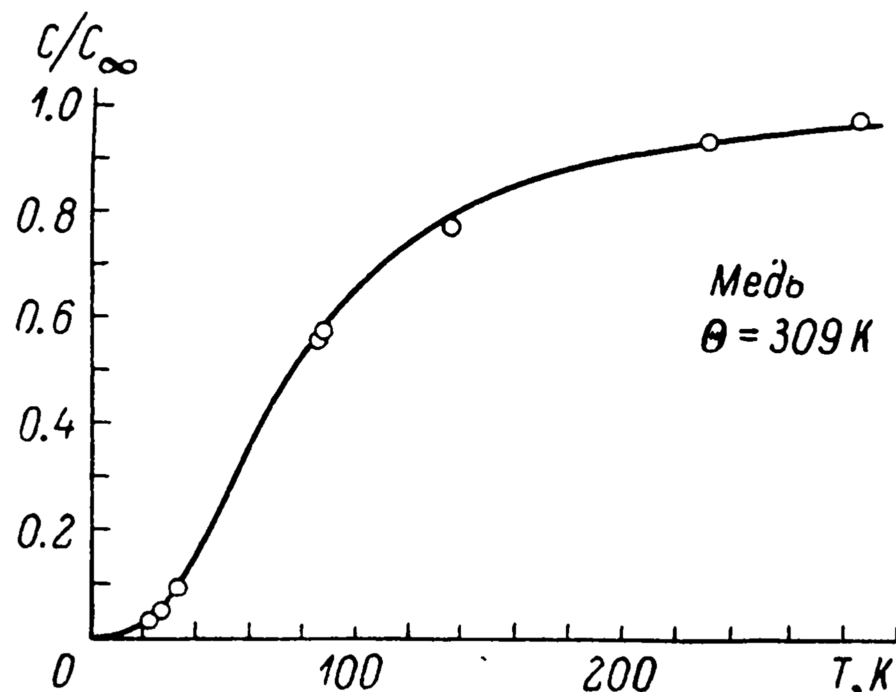


Рис. 4.

ческие кривые, вычисленные по нашей формуле или по табл. 1. Графики совершенно понятны; во всей области они показывают очень хорошее согласие между теорией и экспериментом.

Наконец, чтобы оправдать необходимость такого подробного обсуждения, мы проделали следующую проверку. Используя числа, приведенные в табл. 1, мы вычислили для серебра с помощью линейной интерпо-

ляции Θ, соответствующее каждому наблюдаемому значению C/C_∞ и T. Результаты содержатся в табл. 7.

Первые 10 значений Θ обнаруживают хорошее согласие друг с другом. Это подтверждают приведенные в последнем столбце отклонения Δ от

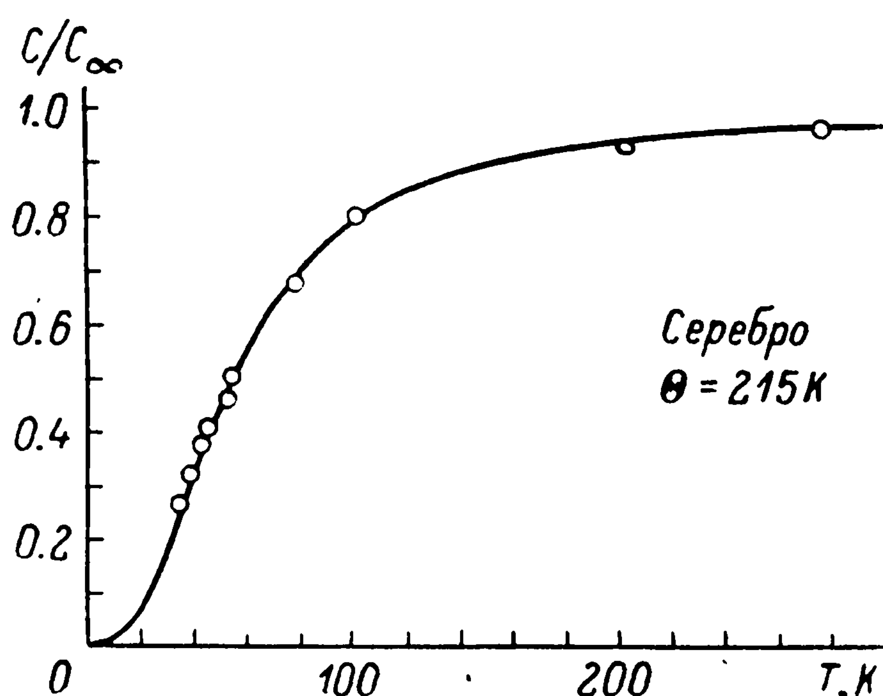


Рис. 5.

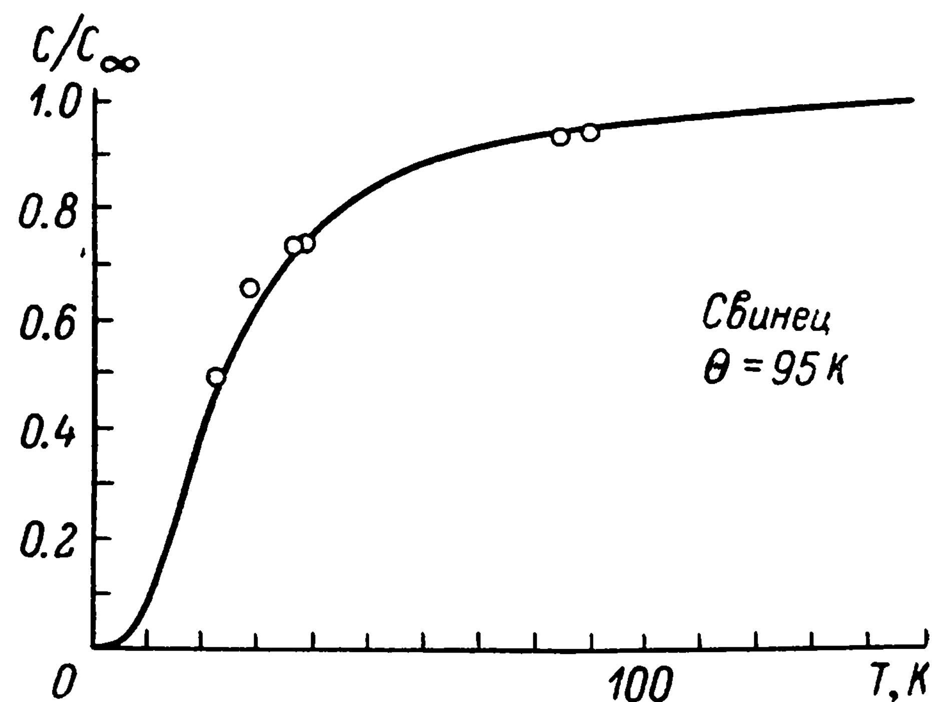


Рис. 6.

среднего значения 213.5. Одиннадцатое и двенадцатое числа согласуются хуже. Здесь нужно вспомнить, что поправка к C_v в этом случае значительна (ср. табл. 5). Кроме того, при $T = 331$ К, вероятно, имеется экспериментальная ошибка, поскольку C/C_∞ получается меньше, чем при $T = 273$ К. Последнее значение для C/C_∞ при $T = 579$ К нельзя исполь-

Таблица 7

T, К	C/C_∞	Θ, К	Δ, К	T, К	C/C_∞	Θ, К	Δ, К
35.0	0.266	210	—3.5	100	0.806	210	—3.5
39.1	0.319	212	—1.5	200	0.944	216	+2.5
42.9	0.380	210	—3.5	273	0.965	218	+4.5
45.5	0.413	210	—3.5	331	0.960	288	—
51.4	0.470	216	+2.5	535	0.990	236	—
53.8	0.502	215	+1.5	589	1.006	—	—
77.0	0.678	218	+4.5				

зовать для расчета Θ, поскольку для C/C_∞ (после учета поправки, позволяющей перейти к удельной теплоемкости при постоянном объеме) получается значение, на 0.6% больше наибольшего значения, допустимого теоретически, т. е. значения Дюлонга и Пти.

Наконец, возникает вопрос, имеющий для нашей теории особое значение: подтверждает ли настоящий численный материал правильность нашего утверждения, что при низких температурах удельная теплоемкость должна быть пропорциональна T^3? Как показывает табл. 8, на это следует ответить утвердительно. В столбце 3 приведены экспериментальные зна-

чения C/C_∞ при низких температурах, указанных в столбце 2 (ср. предыдущую таблицу). Выше мы получали для C/C_∞ в этом предельном случае

$$\frac{C}{C_\infty} = \frac{4\pi^4}{5}\frac{T^3}{\Theta^3} = 77.94\,\frac{T^3}{\Theta^3}.$$

Следовательно, при достаточно низких температурах Θ можно вычислять по формуле

$$\Theta = (77.94 C_\infty/C)^{1/3}T.$$

Результаты такого расчета приведены в столбце 4. Для сравнения в столбце 5 приведены значения Θ, определенные с помощью приведенных выше графиков. Видно, что совпадение получается очень хорошим.

Таблица 8

Вещество	T, К	C/C_∞	Θ, К	Θ, К по графику
Алмаз	205	0.104	1860	1830
Алюминий	32.4	0.0420	398	396
Медь	23.5	0.037	302	309

Тем не менее может оказаться весьма желательным проверить с помощью серии наблюдений пропорциональность T^3. Алмаз мог бы быть самым подходящим для такого исследования, поскольку температурная область, в которой нужно делать измерения, сравнительно доступна. Она простирается от $T = 0$ приблизительно до $T = 200$ К. Нужно также заметить, что коэффициент теплового расширения, как и удельная теплоемкость, должен быть при низких температурах пропорционален T^3, если принять утверждение Грюнайзена, что эти две величины пропорциональны. [13]

§ 5. Вычисление характеристической температуры Θ по упругим постоянным

В § 1 была введена величина F, связанная простым образом с частотой обрезания ν_m нашего упругого спектра. Эту величину можно вычислить, если известны плотность ρ, сжимаемость $\varkappa$ и отношение поперечного сжатия к продольному растяжению σ.

Было получено, что

$$\nu_m = (3N/VF)^{1/3}$$

[13] При этом мы пренебрегаем различием между C_p и C_v, что допустимо при рассматриваемых здесь температурах.

и

$$F = \frac{4\pi}{3} \rho^{3/2} \varkappa^{3/2} \left\{ 2 \left[\frac{2(1+\sigma)}{3(1-2\sigma)} \right]^{3/2} + \left[\frac{1+\sigma}{3(1-\sigma)} \right]^{3/2} \right\}.$$

Доказательство этих формул дано в части II.

Соотношение (7) вводит величину Θ, выражающуюся через ν_m и две универсальные постоянные, h и k:

$$\Theta = h\nu_m/k.$$

Θ играет роль характеристической температуры вещества; она одна, как мы видели, определяет ход теплоемкости как функции температуры. Чем больше Θ, тем выше та температура T, ниже которой вещество начинает обнаруживать отклонения от закона Дюлонга и Пти.

Выражая ν_m через N, V и F, мы получаем для Θ

$$\Theta = (h/k)\,(3N/VF)^{1/3}. \tag{22}$$

Если взять образец рассматриваемого вещества, масса которого равна атомному весу, число атомов в нем будет одинаковым для всех одноатомных веществ и равным $N = 5.66 \cdot 10^{23}$.[14] С другой стороны,

$$V = M/\rho,$$

так что (22) можно переписать в виде

$$\Theta = \frac{h}{k} N^{1/3} \left(\frac{3\rho}{MF} \right)^{1/3} = \frac{h}{k} \left(\frac{9N}{4\pi} \right)^{1/3} \frac{1}{M^{1/3} \rho^{1/6} \varkappa^{1/2}} \frac{1}{f^{1/3}(\sigma)}, \tag{23}$$

где $f(\sigma)$ обозначает выражение

$$f(\sigma) = 2 \left(\frac{2}{3} \frac{1+\sigma}{1-2\sigma} \right)^{3/2} + \left(\frac{1+\sigma}{3(1-\sigma)} \right)^{3/2}. \tag{24}$$

Наконец, подставляя

$$N = 5.66 \cdot 10^{23}, \quad h = 7.10 \cdot 10^{-27}, \quad k = 1.47 \cdot 10^{-16},$$

мы получаем

$$\Theta = \frac{7.89 \cdot 10^{-4}}{M^{1/3} \rho^{1/6} \varkappa^{1/2}} \frac{1}{f^{1/3}(\sigma)}. \tag{23'}$$

Как известно, Эйнштейн [13] впервые указал на связь между «собственными частотами атома» и упругими постоянными. Если вычислить характеристическую температуру Θ, умножая эту собственную частоту на h/k, мы получим

$$\Theta = \frac{7.89 \cdot 10^{-4}}{M^{1/3} \rho^{1/6} \varkappa^{1/2}}. \tag{25}$$

Кроме различия в физическом смысле эйнштейновской простой атомной частоты и нашей предельной частоты, эти формулы отличаются друг

---

[14] Мы здесь (так же как для h и k) используем значение, приведенное Пашеном и Герлахом [5].

от друга в двух отношениях. Во-первых, различаются численные множители, во-вторых, в формуле Эйнштейна отсутствует множитель $1/f^{1/3}(\sigma)$, зависящий от отношения σ поперечного сжатия к продольному растяжению. Мы произвели сравнение этих двух формул с экспериментальными данными по упругим постоянным и удельным теплоемкостям. Результаты приведены в табл. 9. В столбце 1 приводится название металла, в столбце 2 — атомный вес M, в столбце 3 — плотность ρ, в столбцах 4 и 5 даны соответственно сжимаемость $\varkappa$ и значение функции $f(\sigma)$, определяемой

Таблица 9

Металл	M	ρ, г/см³	$\varkappa\cdot 10^{-12}$, эрг/см³	$f(\sigma)$	Θ по (23′), К	Θ по удельной теплоемкости, К	Θ по (25), К
Al	27.1	2.71	1.36	10.2	399	396	192
Cu	63.6	8.96	0.74	10.5	329	309	159
Ag	107.9	10.53	0.92	15.4	212	215	117
Au	197.2	19.21	0.60	24.7	166	—	—
Ni	58.7	8.81	0.57	7.38	435	—	—
Fe	55.9	7.85	0.62	5.86	467	—	—
Cd	112.4	8.63	2.4	7.89	168	—	—
Sn	119.0	7.28	1.9	8.50	185	—	—
Pb	207.1	11.32	2.0	61.0	72	95	63
Bi	208.0	9.78	3.2	8.98	111	—	—
Pd	106.7	11.96	0.57	18.8	204	—	—
Pt	195.0	21.39	0.40	17.1	226	—	—

формулой (24). Значения $\varkappa$ и σ взяты из опытов Грюнайзена [14]. В столбце 6 приведено значение характеристической температуры Θ, вычисленной по нашей формуле (23′). Для сравнения в столбце 7 даются значения Θ, определенные по кривым температурной зависимости удельной теплоемкости (ср. выше, § 4). Видно, что согласие очень хорошее для Al и Ag и достаточно хорошее для Cu. Оно хуже для Pb — расхождение достигает 20%. Если, однако, вспомнить, что упругие постоянные и удельная теплоемкость получены из разных экспериментов на различных образцах металлов и что данные об упругих свойствах свинца ненадежны и что, кроме того, и в других металлах следует ожидать сравнительно сильного изменения упругого поведения при различных температурах, совпадение этих двух серий чисел следует в целом считать хорошим.

Столбец 8 служит для проверки эйнштейновской формулы (25). Видно, что полученные с помощью нее значения дают лишь грубую оценку Θ. Однако о численном согласии не может быть и речи: значения Θ получаются слишком маленькими. Это неудивительно, поскольку эйнштейновский анализ может дать только порядковую оценку Θ; тем не менее после работы Эйнштейна не осталось никаких сомнений относительно связи Θ со сжимаемостью. Кроме того, не следует забывать, что значения Θ, полученные для формулы Эйнштейна, не совпадают с наилучшим выбором Θ для формулы Нернста—Линдемана или нашей формулы.

ЧАСТЬ II

§ 6. Задача теории упругости. Основные уравнения. Введение потенциала

Теория предыдущей части основывалась на спектральных свойствах упругих тел. Вплоть до § 5 использовался только вывод о том, что число собственных частот в таком теле в интервале $d\nu$ пропорционально $\nu^2 d\nu$. Явное выражение для соответствующего коэффициента пропорциональности через упругие постоянные впервые стало играть роль в § 5, где обсуждался вопрос, как можно предсказать ход теплоемкости на основе измерений упругих постоянных. К этому мы должны теперь добавить доказательство правильности закона распределения.

Мы уже знаем, что форма упругого тела, для которого мы делаем расчеты, не должна сказаться на нашем окончательном результате. На самом деле у нас нет выбора, поскольку сферическая форма — единственная, для которой до настоящего времени удалось строго решить дифференциальные уравнения теории упругости (см. книгу Лява [15, с. 320] и цитированную там литературу). Можно, правда, показать, что для расчета распределения нет необходимости решать граничную задачу со всей строгостью, однако мы не будем здесь далее обсуждать это обстоятельство и ограничимся рассмотрением тела со сферической границей. Сфера должна служить моделью нагретого тела в тепловом равновесии. Граничные условия нужно выбрать так, чтобы сфера не теряла энергии и не получала ее извне. Поскольку мы не учитываем излучения, этого можно добиться, если считать, что на поверхность сферы не действуют силы, или (что столь же хорошо) если выбрать эти силы таким образом, чтобы поверхность сферы оставалась неподвижной. Тогда сфера образует абсолютно замкнутую систему. Последним условием, что смещение поверхности сферы равно нулю, мы и будем пользоваться ниже.

Если обозначить $\mathfrak{B}$ — смещение точки внутри сферы, λ и μ — две упругие постоянные, ρ — плотность, а t — время, то дифференциальное уравнение теории упругости имеет, как известно, следующий вид:

$$(\lambda + 2\mu)\,\mathrm{grad}\,\mathrm{div}\,\mathfrak{B} - \mu\,\mathrm{rot}\,\mathrm{rot}\,\mathfrak{B} - \rho\frac{\partial^2\mathfrak{B}}{\partial t^2} = 0. \qquad (26)$$

Две постоянные, λ и μ, связаны с двумя практически используемыми величинами — модулем Юнга E и отношением поперечного сжатия к продольному расстоянию σ — соотношениями

$$\lambda = E\frac{\sigma}{(1+\sigma)(1-2\sigma)}, \quad \mu = \frac{E}{2(1+\sigma)}. \qquad (27)$$

Вспомним теперь, что сжимаемость $\varkappa$ выражается через λ и μ или через E и σ по формуле [15]

[15] См. книгу Лява [15, с. 123]. Напоминаем, что определенный там модуль всестороннего сжатия есть обратная величина по отношению к сжимаемости $\varkappa$.

$$\varkappa = \frac{1}{\lambda + (2/3)\mu} = \frac{8(1-2\sigma)}{E}. \qquad (28)$$

$\mathfrak{B}$ можно следующим образом представить в виде суммы потенциальной части $\mathfrak{B}_1$ и вихревой части $\mathfrak{B}_2$:

$$\mathfrak{B} = \mathfrak{B}_1 + \mathfrak{B}_2 = \operatorname{grad} P + \operatorname{rot} \mathfrak{A}. \qquad (29)$$

Здесь P — скалярный потенциал, $\mathfrak{A}$ — векторный потенциал.

Чтобы удовлетворилось уравнение (26), выберем P так, чтобы он удовлетворял уравнению

$$(\lambda + 2\mu)\, \Delta P - \rho \frac{\partial^2 P}{\partial t^2} = 0. \qquad (30)$$

Аналогичное уравнение получается и для $\mathfrak{A}$. Чтобы получить его, удобно выполнить подстановку $\mathfrak{B}_2 = \operatorname{rot} \mathfrak{A}$ в (26) наполовину, т. е. только в членах, содержащих дифференцирование по времени. Таким образом, $\mathfrak{A}$ определяется из двух уравнений:

$$\begin{aligned} -\frac{\rho}{\mu} \frac{\partial^2 \mathfrak{A}}{\partial t^2} &= \operatorname{rot} \mathfrak{B}_2, \\ \mathfrak{B}_2 &= \operatorname{rot} \mathfrak{A}. \end{aligned} \qquad (31)$$

Эти уравнения имеют то преимущество, что по форме они аналогичны уравнениям Максвелла для электромагнитного поля, которые весьма удобно интегрировать в сферических координатах.

Поскольку будут изучаться только состояния, периодические по времени, положим

$$P = \Phi e^{i\omega t}, \quad \mathfrak{A} = \mathfrak{B} e^{i\omega t}; \qquad (32)$$

ω — это число колебаний за 2π секунд, оно, стало быть, равно $2\pi\nu$.

Аналогичным образом

$$\mathfrak{B}_1 = \mathfrak{v}_1 e^{i\omega t}, \quad \mathfrak{B}_2 = \mathfrak{v}_2 e^{i\omega t}, \qquad (33)$$

так что уравнения для определения $\mathfrak{v}_1$ будут

$$\begin{aligned} \Delta\Phi + \frac{\rho\omega^2}{\lambda + 2\mu} \Phi &= 0, \\ \mathfrak{v}_1 &= \operatorname{grad} \Phi. \end{aligned} \qquad (34)$$

Уравнения для определения $\mathfrak{v}_2$ суть

$$\begin{aligned} -\rho \frac{\omega^2}{\mu} \mathfrak{B} &= -\operatorname{rot} \mathfrak{v}_2, \\ \mathfrak{v}_2 &= \operatorname{rot} \mathfrak{B}. \end{aligned} \qquad (35)$$

Уравнения (34) можно использовать в настоящем виде. Чтобы использовать уравнения (35), полезно совершить преобразование, которое я делал (см. [16, с. 61 и след.]) при рассмотрении аналогичной электромагнитной задачи. Если $\mathfrak{B}$ сопоставить с напряженностью магнитного поля

H, а $\mathfrak{v}_2$ — с напряженностью электрического поля E и заменить постоянные $i\mu\omega/c$ и $i\varepsilon\omega/c + \sigma/c$ соответственно на $-\rho\omega^2/\mu$ и 1, получается следующий результат. Введем сферические координаты r, ϑ, φ и две скалярные величины, Π и Ψ, определенные с помощью уравнений

$$\Delta\Pi + \frac{\rho\omega^2}{\mu}\Pi = 0, \quad \Delta\Psi + \frac{\rho\omega^2}{\mu}\Psi = 0. \tag{36}$$

Тогда мы получим два независимых выражения для компонент вектора $\mathfrak{v}_2$, удовлетворяющего основным уравнениям, полагая либо

$$(\mathfrak{v}_2)_r = 0, \quad (\mathfrak{v}_2)_\vartheta = -\frac{1}{r\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\varphi}(r\Pi), \quad (\mathfrak{v}_2)_\varphi = \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\vartheta}(r\Pi), \tag{37}$$

либо

$$(\mathfrak{v}_2')_r = \frac{\partial^2}{\partial r^2}(r\Psi) + \frac{\rho\omega^2}{\mu}r\Psi, \quad (\mathfrak{v}_2')_\vartheta = \frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r\partial\vartheta}(r\Psi), \quad (\mathfrak{v}_2')_\varphi = \frac{1}{r\sin\vartheta}\frac{\partial^2}{\partial r\,\partial\varphi}(r\Psi). \tag{37'}$$

Для удобства ссылок мы повторно записали дифференциальные уравнения для Π и Ψ. С той же самой целью ниже дано определение движения третьего рода (уравнение (34)), но теперь в координатной форме:

$$(\mathfrak{v}_1)_r = \frac{\partial\Phi}{\partial r}, \quad (\mathfrak{v}_1)_\vartheta = \frac{1}{r}\frac{\partial\Phi}{\partial\vartheta}, \quad (\mathfrak{v}_1)_\varphi = \frac{1}{r\sin\vartheta}\frac{\partial\Phi}{\partial\varphi}, \qquad \left(\Delta\Phi + \frac{\rho\omega^2}{\lambda+2\mu}\Phi = 0\right). \tag{38}$$

§ 7. Граничные условия

Как объяснялось в § 6, граничное условие, которое мы хотим задать, состоит в том, что смещение обращается в нуль на поверхности сферы $r = a$. Если вычислять $\mathfrak{v} = \mathfrak{v}_2$ с помощью потенциала Π из соотношений (37), это граничное условие удовлетворяется автоматически, если потребовать, чтобы при $r = a$ потенциал Π обратился в нуль:

$$\Pi|_{r=a} = 0. \tag{39}$$

С другой стороны, невозможно определить Ψ или Φ таким образом, чтобы граничные условия выполнялись по отдельности для $\mathfrak{v}_2'$ и $\mathfrak{v}_1$. Это можно сделать только для суммы $\mathfrak{v}_2' + \mathfrak{v}_1$. Если рассмотреть эту сумму, то на основании двух последних уравнений (37′) и двух последних уравнений (38) можно заключить, что при $r = a$ выражение

$$\Phi + \frac{\partial}{\partial r}(r\Psi)$$

должно обратиться в нуль:

$$\left[\Phi + \frac{\partial}{\partial r}(r\Psi)\right]\Big|_{r=a} = 0. \qquad (40)$$

Это утверждение становится ясным, если вспомнить, что, складывая два выражения, мы получаем

$$\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial \vartheta}\left[\frac{\partial}{\partial r}(r\Psi) + \Phi\right],$$

или

$$\frac{1}{r\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial \varphi}\left[\frac{\partial}{\partial r}(r\Psi) + \Phi\right].$$

Остающиеся уравнения для $(\mathfrak{v}_2')_r$ и $(\mathfrak{v}_1)_r$ дают второе граничное условие

$$\left[\frac{\partial \Phi}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial r^2}(r\Psi) + \frac{\rho\omega^2}{\mu} r\Psi\right]\Big|_{r=a} = 0. \qquad (40')$$

Если мы сначала нашли общие выражения для Π, Φ и Ψ, а затем определили постоянные в Π таким образом, чтобы условие (39) удовлетворялось, а постоянные в $\Phi + \Psi$ таким образом, чтобы удовлетворялись условия (40) и (40′), возможные движения $\mathfrak{v}_2$ или $\mathfrak{v}_2' + \mathfrak{v}_1$ находятся дифференцированием согласно схемам (37), (37′) или (38). Для наших целей нет необходимости делать это — нам нужно знать только частоты и числа собственных колебаний, которые даются уже выражениями (39), (40) и (40′).

§ 8. Выражения для потенциалов и уравнения для собственных колебаний

Положим для краткости

$$\alpha^2 = \rho\omega^2/\mu, \quad \beta^2 = \rho\omega^2/(\lambda + 2\mu). \qquad (41)$$

Тогда для Π мы получим уравнение

$$\Delta\Pi + \alpha^2\Pi = 0. \qquad (42)$$

Его общее решение в сферических координатах r, ϑ, φ есть [16]

[16] Ср. с величиной ψ_n, фигурирующей в работе Дебая [16, с. 64], и соответствующим разложением в ряд.

$$r\Pi = \sum_n A_n \psi_n(\alpha r) S_n(\vartheta, \varphi). \tag{43}$$

Здесь A_n — вещественные постоянные, а $\psi_n(\alpha r)$ — с точностью до множителя $\sqrt{\pi\alpha r/2}$ — обычные функции Бесселя с индексом $n + 1/2$ и аргументом αr. $S_n(\vartheta, \varphi)$ — это сферическая гармоника. Как известно, последняя содержит $2n$—1 произвольных постоянных, если считать, что одна из постоянных входит в A_n. Это следует непосредственно из максвелловского определения, которое, чтобы определить S_n, использует положение n точек пересечения n произвольных осей со сферой единичного радиуса [17]. Далее, граничное условие (39) требует, чтобы α определялось из условия

$$\psi_n(\alpha a) = 0. \tag{44}$$

Если найден корень этого уравнения, соответствующий индексу n, то формула (41) дает одну собственную частоту. Однако соответствующее движение может принимать несколько различных форм, поскольку потенциал, принадлежащий этой собственной частоте, содержит, как говорилось выше, $2n$ произвольных постоянных.

Как мы увидим в следующем параграфе, уравнение (44) при заданном n имеет не один, а бесконечно много корней. Мы обозначим p-е решение уравнения (44), соответствующее индексу n, через α_n^p; тогда $r\Pi$ можно представить в виде следующей двойной суммы:

$$r\Pi = \sum_n \sum_p A_n^p \psi_n(\alpha_n^p r) S_n^p(\vartheta, \varphi). \tag{43'}$$

Здесь суммирование производится по всем корням, соответствующим индексу n, а затем по n. Символ S_n для сферической гармоники мы снабдили индексом p, чтобы отразить то обстоятельство, что для каждой комбинации значений n и p ее $2n$—1 констант могут быть выбраны произвольным образом. Ряд (43′) есть самое общее выражение для Π, удовлетворяющее основным уравнениям и граничным условиям.

Переходим к соответствующему обсуждению движений второго типа. Опять сначала без учета граничных условий величины $r\Phi$ и $r\Psi$ можно записать в следующем общем виде:

$$\begin{aligned} r\Psi &= \sum B_n \psi_n(\alpha r) S_n(\vartheta, \varphi), \\ r\Phi &= \sum C_n \psi_n(\beta r) S_n(\vartheta, \varphi), \end{aligned} \tag{45}$$

где B_n и C_n — произвольные постоянные. По-прежнему S_n — это сферические гармоники; в обеих суммах они идентичны.

Первое граничное условие (40) требует, чтобы

$$C_n \frac{1}{a} \psi_n(\beta a) + B_n \frac{\partial}{\partial a} \psi_n(\alpha a) = 0. \tag{46}$$

Из второго условия (40′) следует, что

$$C_n \frac{\partial}{\partial a} \frac{\psi_n(\beta a)}{a} + B_n \left[\frac{\partial^2}{\partial a^2} \psi_n(\alpha a) + \alpha^2 \psi_n(\alpha a)\right] = 0. \tag{46'}$$

Выражение в квадратных скобках можно несколько упростить: с учетом дифференциального уравнения для величины ψ_n

$$\frac{\partial_2}{\partial a^2}\psi_n(\alpha a)+\left[\alpha^2-n(n+1)\frac{1}{a^2}\right]\varphi_n(\alpha a)=0$$

мы можем заменить (46′) на

$$C_n\frac{\partial}{\partial a}\left[\frac{1}{a}\psi_n(\beta a)\right]+B_n n(n+1)\frac{1}{a^2}\psi_n(\alpha a). \tag{46''}$$

Два уравнения, (46) и (46″), удовлетворяются конечными значениями B_n и C_n, только если определитель системы уравнений обращается в нуль. В этом случае отношение B_n к C_n определяется этими уравнениями, так что фактически только один из этих коэффициентов можно выбирать произвольно. После некоторых простых преобразований уравнение, выражающее условие обращения в нуль определителя, можно представить в виде

$$\frac{\psi_n'(\pi a)}{\psi_n(\alpha a)/\alpha a}\;\frac{\beta a\dfrac{d}{d(\beta a)}\left[\dfrac{\psi_n(\beta a)}{\beta a}\right]}{\psi_n(\beta a)/\beta a}=n(n+1). \tag{47}$$

Фактически роль переменной в этом уравнении играет частота ω; согласно (41), при переходе к переменным αa и βa нужно помнить, что

$$\alpha a\sqrt{\mu}=\beta a\sqrt{\lambda+2\mu}. \tag{48}$$

Если мы нашли два значения α и β, удовлетворяющие (47) и (48), отсюда получается одна собственная частота ω. Соответствующие потенциал и состояние движения содержат $2n$ произвольных постоянных, так же как и в случае потенциала Π, поскольку при определенных значениях α и β отношение B_n/C_n, как отмечалось выше, фиксировано, а сферические гармоники в выражениях для Φ и Ψ тождественно совпадают.

§ 9. Асимптотическое выражение для распределения и числа собственных частот

После того как найдены уравнения для частот (44), (47) и (48), мы должны вычислить корни в явном виде. При этом позволительно сделать упрощение, которым мы будем пользоваться далее. Число собственных частот, которые надо учесть при расчете удельной теплоемкости, очень велико. Преобладающую роль играют самые высокие собственные частоты. Они соответствуют большим значениям n, поскольку, как видно из представлений для соответствующих функций, n служит мерой числа узлов в радиальном направлении внутри сферы. Поэтому применимость нашей формулы можно ограничить случаем больших n, для которых существует простая формула для ψ_n. При этом, однако, существенно не пользоваться предположением, что аргумент этой функции сам по себе велик по сравнению с n, поскольку, как мы увидим ниже, наши значения корней этому

условию не удовлетворяют. Поэтому мы должны пользоваться не приближением Ханкеля, основанным на этом предположении, а формулами, в которых аргумент может принимать произвольные значения. Эти формулы имеют вид [17]

$$\psi_n(x) = \frac{1}{(\sin\tau)^{1/2}} \cos\left[x(\sin\tau - \tau\cos\tau) - \frac{\pi}{4}\right], \quad \cos\tau = \frac{n+1/2}{x} \tag{49}$$

при $x > n + 1/2$. При $x < n + 1/2$ ψ_n спадает экспоненциально. Отсюда можно заключить, что у уравнения $\psi_n(x) = 0$ нет корней, меньших, чем индекс n.

В случае а) (см. ниже) нужно рассматривать наше первое уравнение для частоты (44), а в случае б) — два уравнения, (47) и (48).

а) Уравнение, определяющее частоты, имеет вид (44):

$$\psi_n(\alpha a) = 0.$$

Ниже мы будем обозначать αa через x. Тогда в силу (49) уравнение для частот можно переписать в виде

$$\cos[x(\sin\tau - \tau\cos\tau) - \pi/4] = 0, \quad \cos\tau = \frac{n+1/2}{x}. \tag{50}$$

Отсюда можно вычислить корни x, соответствующие значению n. Нам важнее знать число корней, меньших некоторой фиксированной, хотя и произвольной частоты, чем точные значения корней. Эту фиксированную частоту мы хотим определить, задав верхнее предельное значение $x = x_0$ для наших корней $x = \alpha a$. Тогда мы можем поставить следующий вопрос: сколько корней при данном n находится ниже некоторого верхнего предела $x = x_0$?

Прежде всего подставим в первое уравнение (50) вместо x его выражение через n и τ. Мы получим

$$\cos[(n + 1/2)(\operatorname{tg}\tau - \tau) - \pi/4] = 0. \tag{51}$$

Согласно сказанному выше, нужно рассматривать только такие случаи, когда $x > n + 1/2$. Изменение переменной τ начинается со значения, удовлетворяющего уравнению $\cos\tau = 1$, т. е. с

$$\tau = 0. \tag{52}$$

[17] См. работу Дебая [12]. Эти формулы имеются также у Янке и Эмде [19, с. 102]. Расчеты, аналогичные нашим, имеются в диссертации Рейдлера [20], в которой используется электромагнитное поле в сфере в связи с выводом закона излучения, принадлежащим Джинсу.

С верхним пределом $x = x_0$ связано второе значение $\tau = \tau_0$, определяемое уравнением

$$\cos\tau_0 = \frac{n+1/2}{x_0}, \quad \tau_0 = \arccos\frac{n+1/2}{x_0}, \tag{52'}$$

где τ_0, естественно, находится в интервале между 0 и $\pi/2$. Наш вопрос теперь по существу состоит в следующем: сколько корней τ уравнения (51) находится между $\tau = 0$ и $\tau = \tau_0$?

Если τ изменяется от 0 до τ_0, аргумент косинуса в (51) изменяется от $-\pi/4$ до

$$(n + 1/2)(\operatorname{tg}\tau_0 - \tau_0) - \pi/4.$$

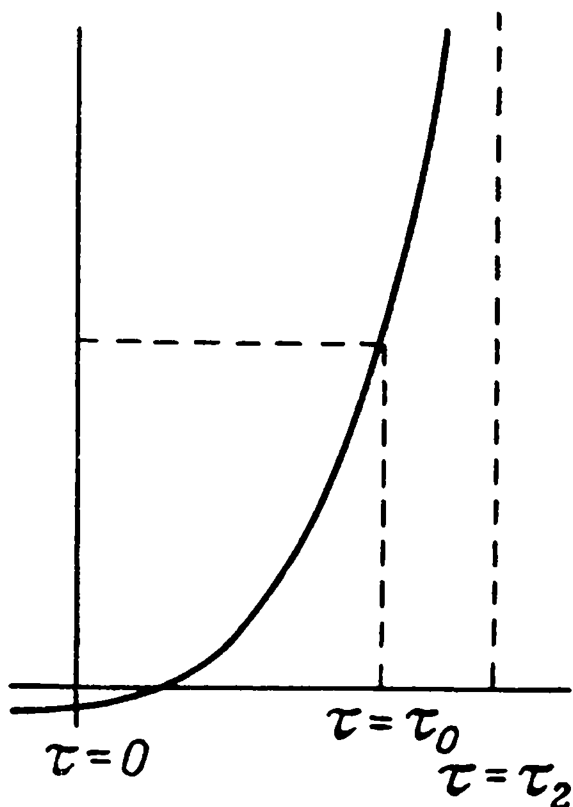


Рис. 7.

График функции

$$(n + 1/2)(\operatorname{tg}\tau - \tau) - \pi/4$$

в зависимости от переменной τ приведен на рис. 7. Представим себе теперь горизонтальные прямые, проведенные на расстояниях $\pi/2$, $3\pi/2$, $5\pi/2$ и т. д. от оси абсцисс. Тогда каждое пересечение такой линии с кривой имеет абсциссу τ, являющуюся корнем рассматриваемого уравнения.

Полная высота, которую нужно пройти таким образом, равна

$$(n + 1/2)(\operatorname{tg}\tau_0 - \tau_0) - \pi/4.$$

Ординаты последовательных горизонтальных линий отличаются на π, так что число корней, соответствующих индексу n, которое мы будем обозначать z_n, равно

$$z_n = \frac{n+1/2}{\pi}(\operatorname{tg}\tau_0 - \tau_0). \tag{53}$$

Если $n + 1/2$ заменить его выражением через τ_0, то эту формулу можно переписать в следующем виде:

$$z_n = \frac{1}{\pi}x_0(\sin\tau_0 - \tau_0\cos\tau_0). \tag{53'}$$

Это и есть выражение для числа собственных частот, которое при данном n лежит ниже некоторого предельного значения x_0.

б) Рассмотрим теперь тот же самый вопрос для двух уравнений, (47) и (48).

Если, как и выше, обозначить αa через x, а βa через y, уравнение (48) принимает вид

$$\frac{\psi_n'(x)}{\psi_n(x)/x}\,\frac{y\dfrac{d}{dy}\dfrac{\psi_n(y)}{y}}{\psi_n(y)/y} = n(n+1). \tag{54}$$

Если опять-таки

$$\cos\tau = \frac{n+1/2}{x},$$

то, согласно (49),

$$\psi_n(x) = \frac{1}{\sin^{1/2}\tau}\cos[(n+1/2)(\operatorname{tg}\tau-\tau)-\pi/4].$$

Дифференцированием отсюда легко получаем в том же самом приближении

$$\psi'_n(x) = -\sin^{1/2}\tau\sin[(n+1/2)(\operatorname{tg}\tau-\tau)-\pi/4].$$

Кроме τ, введем также угол t, который определяется соотношением

$$\cos t = (n+1/2)/y, \qquad (55)$$

так что

$$\psi_n(y) = \frac{1}{\sin^{1/2}t}\cos[(n+1/2)(\operatorname{tg}t-t)-\pi/4].$$

Дифференцируя, получаем

$$y\frac{d}{dy}\frac{\psi_n(y)}{y} = -\sin^{1/2}t\sin[(n+1/2)(\operatorname{tg}t-t)-\pi/4].$$

Если подставить это выражение в (54), то получается следующее соотношение между τ и t:

$$\operatorname{tg}[(n+1/2)(\operatorname{tg}\tau-\tau)-\pi/4]\operatorname{tg}[(n+1/2)(\operatorname{tg}t-t)-\pi/4] = \\ = \frac{n(n+1)}{(n+1/2)^2}\,\frac{1}{\operatorname{tg}\tau\operatorname{tg}t}. \qquad (56)$$

Для краткости две квадратные скобки мы обозначим $[\tau]$ и $[t]$. Заметим, что для больших n

$$\frac{n(n+1)}{(n+1/2)^2} = 1,$$

так что уравнение для частот окончательно принимает вид

$$\operatorname{tg}[\tau]\operatorname{tg}[t] = 1/\operatorname{tg}\tau\operatorname{tg}t. \qquad (56')$$

Кроме того, нужно учесть, что, согласно (48),

$$\alpha a\sqrt{\mu} = \beta a\sqrt{\lambda+2\mu},$$

или, через τ и t,

$$\sqrt{\mu}\cos t = \sqrt{\lambda+2\mu}\cos\tau. \qquad (57)$$

Если найдена пара значений τ и t, удовлетворяющая одновременно (56′) и (57), они определяют *одну* собственную частоту.

Как и в случае а), точное положение корней несущественно, а для нас представляет интерес только число корней, лежащих ниже верхнего предела, определенного фиксированной, но произвольной собственной

частотой. Обозначим верхнее предельное значение x через x_0, а y — через y_0, причем, разумеется, согласно (57) или (48),

$$x_0 \sqrt{\mu} = y_0 \sqrt{\lambda + 2\mu}.$$

С этими значениями x_0 и y_0 могут быть связаны значения τ_0 и t_0. Тогда наш вопрос заключается в следующем: сколько имеется пар значений τ и t, удовлетворяющих уравнениям (56′) и (57), таких, что τ лежит между 0 и τ_0 и одновременно t лежит между 0 и t_0?

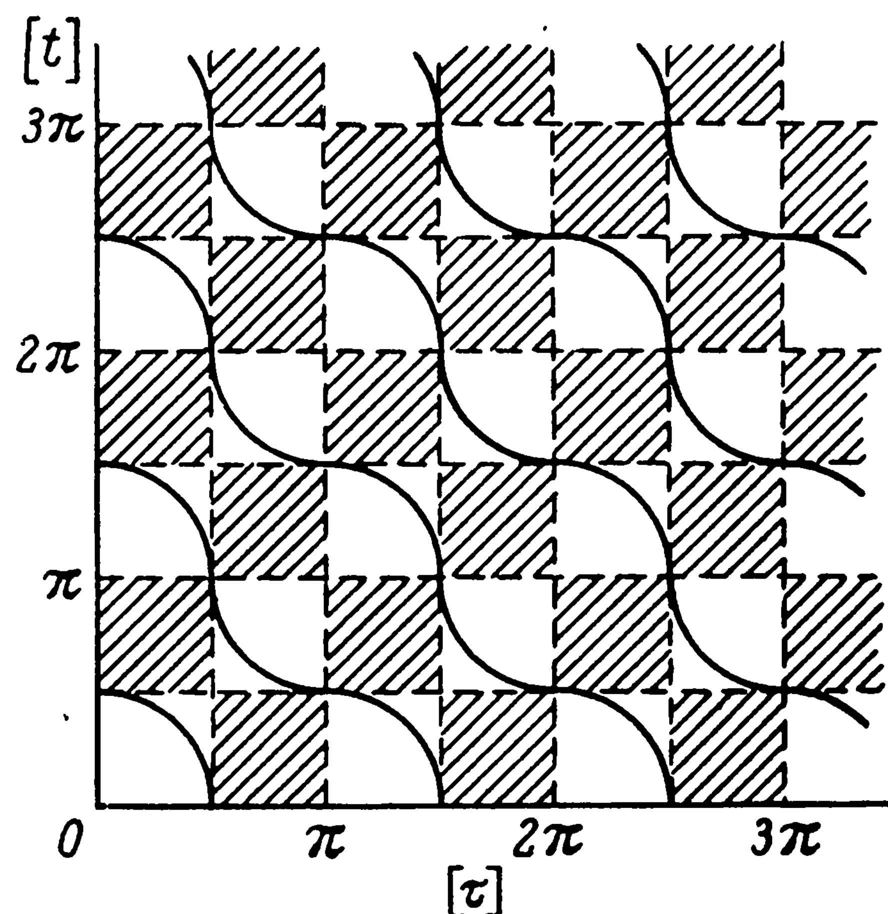


Рис. 8.

Будем откладывать вдоль горизонтальной оси значения $[\tau]$, а вдоль вертикальной оси — значения $[t]$. В направлении, перпендикулярном плоскости $[\tau]$, $[t]$, будем откладывать значения величины

$$\operatorname{tg}[\tau] \operatorname{tg}[t],$$

рассматривая их как ординаты некоторой поверхности. Об этой поверхности известно, что она пересекает плоскость $[\tau]$, $[t]$ вдоль вертикальных и горизонтальных прямых линий (показанных на рис. 8), причем первые имеют абсциссы 0, π, 2π, 3π и т. д., а вторые — ординаты 0, π, 2π, 3π и т. д.

Аналогичная решетка из штриховых линий получается из описанной выше путем горизонтального смещения на $\pi/2$ и вертикального смещения на ту же самую величину. Она указывает на точки нашей плоскости, где поверхность имеет бесконечно большие ординаты. Ординаты $\operatorname{tg}[\tau]$, $\operatorname{tg}[t]$ попеременно то положительны, то отрицательны. Для большей ясности на чертеже заштрихованы те квадраты, где поверхность имеет отрицательные ординаты. Таким образом, рис. 8 приобретает вид шахматной доски, причем на незаштрихованных квадратах ординаты принимают все возможные положительные значения между 0 и ∞ таким образом, что значения 0 достигаются на сплошных линиях, а значения ∞ — на штриховых.

Правая часть уравнения (56′)

$$1/\operatorname{tg}\tau \operatorname{tg} t$$

всегда принимает положительные значения во всей рассматриваемой области, поскольку t, так же как и τ, меньше $\pi/2$. Уравнение (56′) определяет множество кривых на плоскости $[\tau]$, $[t]$, которые, поскольку правая часть положительна, проходят через незаштрихованные квадраты; эти

кривые схематически изображены на рис. 8. На любой из этих кривых первое уравнение (56′) удовлетворяется.

Кроме (56′), должно удовлетвориться также уравнение (57). Множество точек, на которых оно удовлетворяется, также определяет кривую в плоскости $[\tau]$, $[t]$. Тогда пересечения этой кривой с кривыми, определенными уравнением (56′), дают значения $[\tau]$ и $[t]$, которые удовлетворяют уравнениям (56′) и (57) одновременно и, таким образом, принадлежат некоторой собственной частоте.

Если $\tau = 0$, $[\tau] = -\pi/4$; точно так же, если $t = 0$, $[t] = -\pi/4$. Поскольку, однако, в $[\tau]$ величина $\operatorname{tg}\tau - \tau$ умножается на очень большую величину $n + 1/2$, значение τ, для которого $[\tau] = 0$, чрезвычайно мало. То же самое касается $[t]$ и t, так что без заметной ошибки можно считать, что $\tau = 0$ и $[\tau] = 0$ одновременно, так же как $t = 0$ и $[t] = 0$ одновременно. Согласно (57), существует такое значение τ, которое мы будем обозначать τ_1, для которого $t = 0$; оно определяется соотношением

$$\cos\tau_1 = \sqrt{\frac{\mu}{\lambda + 2\mu}}.$$

Рис. 9.

Таким образом, если t, а следовательно и $[t]$, равно нулю, τ имеет конечное значение $[t_1]$. Коль скоро справедливо приближенное выражение (49), τ не может принимать малых значений, поскольку τ и t считаются вещественными. При выводе (49) подчеркивалось, что аргументы двух функций ψ больше их индексов, и, согласно определению τ и t, это условие выполняется при предположении, что τ и t вещественны.

Чтобы лучше представить себе ход кривой в плоскости $[\tau]$, $[t]$, определяемой уравнением (57), мы приводим эту кривую на рис. 9.

Как мы только что указали, кривая начинается в точке A с координатами 0 и $[\tau_1]$ и кончается в точке B с координатами $[\tau_0]$ и $[t_0]$. Эту кривую нельзя было изобразить на рис. 8, поскольку значения этих координат очень велики, так как n предполагается большим. Если, с другой стороны, «шахматную доску» рис. 8 наложить на рис. 9, то масштаб последней сделает размер одного квадратика очень маленьким. Представим себе, что мы выполнили эту процедуру и нанесли кривые рис. 8. Тогда число корней равно числу пересечений кривой AB с кривыми, проходящими сверху вниз через незаштрихованные квадраты. Но поскольку удвоенная сторона квадрата шахматной доски равна π, мы получим число корней, сложив длины AC и CB рис. 9 и поделив их на π. Назовем эту величину числом z'_n корней, соответствующих индексу n; мы имеем

$$z'_n = \frac{AC + CB}{\pi} = \frac{[t_0] + [\tau_0] - [\tau_1]}{\pi}. \qquad (58)$$

Однако z'_n — это только число корней приближенного уравнения (56′), но не число корней уравнения, выведенного первоначально. Мы знаем, что наши функции ψ_n убывают экспоненциально (не осциллируя), если их аргумент меньше индекса. У множителя

$$\frac{y\dfrac{d}{dy}\dfrac{\psi_n(y)}{y}}{\psi_n(y)/y},$$

фигурирующего в формуле (54), мы исследовали фактически и всю остальную область, поскольку мы могли бы считать t изменяющимся от нуля. У другого множителя

$$\frac{\psi'_n(x)}{\psi_n(x)}$$

остается неисследованной область, принадлежащая к интервалу от $\tau = 0$ до $\tau = \tau_1$, где на самом деле имеются корни.

В этой области $y < n$; с другой стороны, всегда $x > n$. Заменяя (54) приближенным уравнением, подходящим для данного случая, мы можем сохранить для $\psi_n(x)$ выражение (49), которым мы пользовались раньше:

$$\psi_n(x) = \frac{1}{\sin^{1/2}\tau}\cos[(n+1/2)(\operatorname{tg}\tau - \tau) - \pi/4],$$

$$\cos\tau = \frac{n+1/2}{x}.$$

Поскольку, однако, $y < n$, для $\psi_n(y)$ справедливо следующее представление (см. [18]):

$$\psi_n(y) = \frac{1}{sh^{1/2}t}\exp[-(n+1/2)(tht - t)], \tag{59}$$

$$\operatorname{ch} t = \frac{n+1/2}{y},$$

где t положительно.

Дифференцируя, мы легко находим отсюда, что

$$y\frac{d}{dy}\frac{\psi_n(y)}{y}\Big/\frac{\psi_n(y)}{y} = -(n+1/2)\operatorname{th} t,$$

и окончательно, что уравнение (54) принимает вид

$$\operatorname{tg}[(n+1/2)(\operatorname{tg}\tau - \tau) - \pi/4] = \frac{n(n+1)}{(n+1/2)^2}\frac{1}{\operatorname{tg}\tau\operatorname{th} t}. \tag{60}$$

Если, как и выше, квадратные скобки записать просто как $[\tau]$, а $n(n+1)/(n+1/2)^2$ заменить единицей, уравнение для частот запишется в виде

$$\operatorname{tg}[\tau] = \frac{1}{\operatorname{tg}\tau\operatorname{th} t}. \tag{60′}$$

В каждом интервале длины π $\operatorname{tg}[\tau]$ пробегает все значения от $\tau = 0$ до $\tau = \tau_1$; в этом интервале функция принимает значение, которое опре-

деляется правой частью, один и только один раз. Таким образом, число корней уравнения (60′) получится, если длину интервала изменения [τ] поделить на π. Обозначая это число через z_n'', мы имеем

$$z_n'' = \frac{1}{\pi}[\tau_1]. \tag{61}$$

Тем самым мы перебрали все возможности, и полное число корней для случая б) находится из формул (58) и (61) и оказывается равным

$$z_n' + z_n'' = \frac{[t_0] + [\tau_0]}{\pi}. \tag{62}$$

Сводка результатов параграфов части II

Колебательное состояние, зависимость которого от углов ϑ и φ дается сферической гармоникой n-го порядка $S_n(\vartheta, \varphi)$, обладает двумя типами движения, а) и б).

Зафиксируем верхнее предельное значение для частот — скажем, ω_0 — и определим два угла, τ_0 и t_0, которые связаны с этой частотой соотношениями

$$\cos\tau_0 = \frac{n+1/2}{x_0} = \frac{n+1/2}{\alpha_0 a} = \frac{n+1/2}{a\,\omega_0}\sqrt{\frac{\mu}{\rho}}.$$

$$\cos t_0 = \frac{n+1/2}{y_0} = \frac{n+1/2}{\beta_0 a} = \frac{n+1/2}{a\,\omega_0}\sqrt{\frac{\lambda+2\mu}{\rho}}. \tag{63}$$

Здесь частота ω_0 считается столь большой, что углы τ_0 и t_0 вещественны. Кроме того, будет предполагаться, что они лежат в интервале от 0 до $\pi/2$.

Тогда число собственных частот в состоянии а) есть

$$z_n = \frac{1}{\pi}[\tau_0], \tag{64}$$

а в состоянии б)

$$z_n' + z_n'' = \frac{[t_0] + [\tau_0]}{\pi}, \tag{64'}$$

где $[\tau_0]$ есть сокращенное обозначение для величины

$$[\tau_0] = (n+1/2)(\operatorname{tg}\tau_0 - \tau_0) - \pi/4. \tag{65}$$

Поскольку n велико, выражение

$$[\tau_0] = (n+1/2)(\operatorname{tg}\tau_0 - \tau_0) \tag{65'}$$

является столь же хорошим, как и (65). Величина $[t_0]$ определяется аналогичным образом.

§ 10. Число степеней свободы, принадлежащих частотному интервалу

Мы ограничиваем исследуемые частоты верхним предельным значением ν_0, так что

$$\omega_0 = 2\pi\nu_0.$$

Требуется получить ответ на вопрос: сколько нужно задать постоянных, чтобы полностью определить произвольное колебательное состояние сферы, в котором отдельные частоты не превышают предельного значения ν_0?

Половину этого числа мы можем назвать числом степеней свободы Z сферы для частот, меньших ν_0. По этому определению простой линейный диполь есть система с одной степенью свободы.

Рассмотрим опять состояния движения а) и б) и числа Z, принадлежащие им, $Z_а$ и $Z_б$.

а) Выше было обнаружено (формула (64)), что одному члену ряда принадлежат

$$z_n = [\tau_0]/\pi$$

собственных частот. Однако коль скоро собственная частота фиксирована, каждый член содержит $2n$ произвольных постоянных. Таким образом, состояние, характеризуемое функцией $S_n(\vartheta, \varphi)$, определяется всего

$$2nz_n = \frac{2n}{\pi}[\tau_0] \tag{66}$$

постоянными, при этом потенциал можно считать пропорциональным $\cos \omega t$. Если, однако, это сделать, задается однозначным образом фаза движения. Чтобы этого избежать, мы должны были прибавить еще аналогичный член, пропорциональный $\sin \omega t$, что удваивает число постоянных. Таким образом, согласно нашему определению степени свободы, формула (66) непосредственно дает число степеней свободы, «принадлежащих сферической гармонике $S_n(\vartheta, \varphi)$».

Тогда полное число степеней свободы состояний а) есть

$$Z_а = \sum 2nz_а = \sum \frac{2n}{\pi}[\tau_0]. \tag{67}$$

Суммирование производится по всем значениям n, для которых τ_0 принадлежит интервалу $0 < \tau_0 < \pi/2$. Согласно (63),

$$\cos\tau_0 = \frac{n+1/2}{a\omega_0}\sqrt{\frac{\mu}{\rho}} = \frac{n+1/2}{2\pi a\nu_0}\sqrt{\frac{\mu}{\rho}},$$

или, поскольку n велико,

$$\cos\tau_0 = \frac{n}{2\pi a\nu_0}\sqrt{\frac{\mu}{\rho}}, \tag{68}$$

т. е.

$$n = 2\pi a\nu_0\sqrt{\frac{\rho}{\mu}}\cos\tau_0. \tag{68'}$$

При таких значениях n Z_a равно

$$Z_a = 4a\nu_0 \sqrt{\frac{\rho}{\mu}} \sum \cos\tau_0 \cdot [\tau_0]. \qquad (67')$$

С другой стороны,

$$\tau_0 = (n + 1/2)(\operatorname{tg}\tau_0 - \tau_0).$$

Если опять $n + 1/2$ заменить на n, а n выразить через τ_0, то

$$Z_a = 8\pi a^2\nu_0^2 \frac{\rho}{\mu} \sum \cos^2\tau_0 (\operatorname{tg}\tau_0 - \tau_0). \qquad (67'')$$

Сумму нужно понимать следующим образом: в нее последовательно подставляются значения τ_0, соответствующие последовательным целым значениям n. При переходе от одного члена суммы к следующему τ_0 меняется очень мало. Поэтому в силу (68) соответствующий интервал изменения n, равный по величине единице, можно представить в виде

$$1 = \Delta n = -2\pi a\nu_0 \sqrt{\frac{\rho}{\mu}} \sin\tau_0 \Delta\tau_0.$$

Подстановка этого выражения заменяет нашу сумму интегралом

$$Z_a = -16\pi^2 a^3\nu_0^3 \left(\frac{\rho}{\mu}\right)^{3/2} \int\limits_{\pi/2}^{0} \sin\tau_0 \cos^2\tau_0 (\operatorname{tg}\tau_0 - \tau_0)\, d\tau_0. \qquad (69)$$

На нижнем пределе интеграла $n = 0$, так что там $\cos\tau_0 = 0$ и $\tau_0 = \pi/2$; верхний предел соответствует другому концу интервала, где величина

$$\frac{n}{2\pi a\nu_0} \sqrt{\frac{\mu}{\rho}}$$

принимает значение 1.

Интеграл легко вычисляется и оказывается равным

$$\int\limits_0^{\pi/2} \sin\tau_0 \cos^2\tau_0 (\operatorname{tg}\tau_0 - \tau_0)\, d\tau_0 = \frac{1}{9},$$

так что окончательно

$$Z_a = \frac{16\pi^2}{9} a^3\nu_0^3 \left(\frac{\rho}{\mu}\right)^{3/2}. \qquad (70)$$

Вводя объем сферы $V = (4/3)\,\pi a^3$, можно переписать (70) в следующем виде:

$$Z_a = \frac{4\pi}{3} V \nu_0^3 \left(\frac{\rho}{\mu}\right)^{3/2}, \qquad (70')$$

т. е. число степеней свободы пропорционально объему сферы и третьей степени фиксированной максимальной частоты ν_0.

б) Как и выше, согласно (64′), сферической гармонике $S_n(\vartheta, \varphi)$ принадлежат

$$2n(z_n' + z_n'') = \frac{2n}{\pi}([t_0] + [\tau_0])$$

степеней свободы. Полное число степеней свободы есть

$$Z_б = \sum \frac{2n}{\pi}([t_0] + [\tau_0]) = \sum \frac{2n}{\pi}[t_0] + \sum \frac{2n}{\pi}[\tau_0]. \qquad (71)$$

Вторая сумма вычислялась выше и оказалась равной

$$\sum \frac{2n}{\pi}[t_0] = Z_а = \frac{4\pi}{3} V \nu_0^3 \left(\frac{\rho}{\mu}\right)^{3/2}. \qquad (72)$$

Первую сумму можно вычислить в точности таким же образом, поскольку она отличается от предыдущего случая только заменой μ на $\lambda + 2\mu$. Она равна

$$\sum \frac{2n}{\pi}[t_0] = \frac{4\pi}{3} V \nu_0^3 \left(\frac{\rho}{\lambda + 2\mu}\right)^{3/2}. \qquad (73)$$

Складывая (70′), (72 и (73), мы получаем наш окончательный результат:

Число степеней свободы упругого тела объема V, чьи свойства характеризуются двумя упругими постоянными, λ и μ, равно

$$Z = \frac{4\pi}{3} V \nu^3 \left[2\left(\frac{\rho}{\mu}\right)^{3/2} + \left(\frac{\rho}{\lambda + 2\mu}\right)^{3/2}\right], \qquad (74)$$

где учтены только те собственные колебания, чьи частоты меньше произвольной фиксированной частоты ν.

Чтобы связать эту величину непосредственно с формулами первой части, можно заменить λ и μ постоянными, используемыми на практике, — сжимаемостью $\varkappa$ и отношением поперечного сжатия к продольному растяжению σ.

В § 6 было показано, что, если E — модуль Юнга,

$$\lambda = E\frac{\sigma}{(1+\sigma)(1-2\sigma)}, \quad \mu = \frac{E}{2(1+\sigma)},$$

в то время как

$$\varkappa = \frac{3(1-2\sigma)}{E}.$$

Таким образом, мы можем написать

$$\lambda = \frac{1}{\varkappa}\frac{3\sigma}{1+\sigma}, \quad \mu = \frac{1}{\varkappa}\frac{3(1-2\sigma)}{2(1+\sigma)},$$

$$\lambda + 2\mu = \frac{1}{\varkappa}\frac{3(1-\sigma)}{1+\sigma}.$$

Подставляя эти выражения в (74), находим

$$Z = \frac{4\pi}{3} V \nu^3 \rho^{3/2} \varkappa^{3/2} \left[2 \left(\frac{2(1+\sigma)}{3(1-2\sigma)} \right)^{3/2} + \left(\frac{1+\sigma}{3(1-\sigma)} \right)^{3/2} \right]. \qquad (74')$$

Краткие выводы

1. У твердого тела не существует определенной частоты колебаний атомов, как это предполагал Эйнштейн при вычислении удельной теплоемкости. Наоборот, твердое тело можно охарактеризовать только полным спектром собственных частот.

2. Этот спектр состоит из конечного числа линий (равного утроенному числу атомов). Линии с самыми малыми частотами — это обычные акустические колебания.

3. Спектр можно характеризовать плотностью спектральных линий на единичный частотный интервал $d\nu$. Мы нашли, что она пропорциональна $\nu^2 d\nu$. Коэффициент пропорциональности можно вычислить, зная упругие постоянные материала.

4. С помощью (3) можно получить формулы для внутренней энергии и удельной теплоемкости, если каждой степени свободы приписать, как это делается в квантовой теории, энергию

$$\frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1}.$$

5. Эта процедура дает выражение для удельной теплоемкости одноатомного твердого тела, зависящее от отношения Θ/T, где Θ — характерная для данного твердого тела температура. Удельная теплоемкость одноатомного твердого тела есть, таким образом, *универсальная* функция отношения Θ/T.

6. При низких температурах, как можно заключить по результирующим формулам (или непосредственно по п. 3), удельная теплоемкость *всех* веществ пропорциональна T^3. Тогда внутренняя энергия пропорциональна T^4, как и в случае излучения согласно закону Стефана— Больцмана, справедливому при всех температурах. Этот предельный закон особенно ясно демонстрирует различие между нашей формулой и формулами Эйнштейна и Нернста—Линдемана. Согласно двум последним, удельная теплоемкость при низких температурах убывает экспоненциально.

7. Сравнение нашей формулы с наблюдениями на алмазе, алюминии, меди, серебре и свинце показывает очень хорошее согласие между экспериментом и теорией.

8. Функция Нернста и Линдемана является в определенном смысле приближенной по отношению к нашей функции (см. § 3). Это объясняет, почему при прежних исследованиях эта формула обнаружила такое хорошее согласие с экспериментом.

9. Характеристическую температуру Θ можно вычислить по упругим постоянным, и это дает хорошие результаты. Кроме численного множи-

теля, наша формула отличается от полученной ранее Эйнштейном еще и тем, что в нее входит не только сжимаемость, но и отношение поперечного сжатия к продольному расширению.

Литература

1. *Einstein A.*, Ann. Physik, 1907, **22**, 180.
2. *Planck M.* Wärmestrahlung. Leipzig, 1906, S. 157.
3. *Nernst W.*, *Lindemann F. A.*, Ztschr. Elektrochem., 1911, 817; Ber. Berl. Akad., 1910, 26.
4. *Einstein A.*, Ann. Physik, 1911, **35**, 679.
5. *Pashen F.*, *Gerlach W.*, Ann. Physik, 1912, **38**, 41.
6. *Lord Raileigh.* Theory of sound. London, 1877, vol. 1.
7. *Debye P.*, Arch. Génève, 1912, Mars, p. 256.
8. *Born M.*, *Kármán T. v.*, Phys. Ztschr., 1912, **13**, 297.
9. *Serret J. A.* Cours de calcul différentiel et integral. Paris, 1886, t. 2, p. 213.
10. *Planck M.* Wärmestrahlung. Leipzig, 1906, S. 161.
11. *Pollitzer B.* Die Berechnung chemischer Affinitäten nach dem Nernstschen Wärmetheorem. Stuttgart, 1912, S. 165.
12. *Nernst W.*, *Lindemann F. A.*, Ztschr. Elektrochem., 1911, 817.
13. *Einstein A.*, Ann. Physik, 1911, **34**, 170.
14. *Grüneisen E.*, Ann. Physik, 1907, **22**, 837; 1908, **25**, 847.
15. *Love A. E. H.* Lehrbuch der Elastizität. Leipzig, 1907.
16. *Debye P.*, Ann. Physik, 1909, **30**, 57.
17. *Maxwell J. C.* Treatise on electricity and magnetism. Oxford, 1881, vol. 1, p. 179.
18. *Debye P.*, Math. Ann., 1909, **67**, 535. (*Статья 1 раздела V*).
19. *Jancke E.*, *Emde F.* Funktiontafeln. Leipzig, 1909.
20. *Reidler J.*, Dissertation. Leiden, 1912.

Статья 3

НЕСКОЛЬКО ЗАМЕЧАНИЙ ОТНОСИТЕЛЬНО НАМАГНИЧЕННОСТИ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Поступила в редакцию
30 октября 1926 г.

Известно, что формула Ланжевена в состоянии описать явление парамагнитного насыщения, которое было продемонстрировано экспериментально Камерлинг-Оннесом в опытах с сульфатом гадолиния. То, что это оказалось возможным, хотя предположения, сделанные Ланжевеном при выводе своей формулы, отнюдь не выполняются, представляет собой захватывающую проблему, до настоящего времени исследованную только отчасти. Ниже мы покажем, что, с одной стороны, формула Ланжевена, несмотря на экспериментальное подтверждение, не может быть вполне правильной, так как она приводит к выводам, противоречащим тепловой теореме Нернста. С другой стороны, на основе этой формулы будет сделана количественная оценка изменения температуры в результате процесса адиабатического размагничивания. Это изменение оказывается

сравнительно большим, и возникает вопрос, не следует ли попытаться использовать такой процесс для приближения к абсолютному нулю.

1. Рассмотрим 1 грамм намагничиваемого вещества. Пусть его полная энергия есть u, а его изменением объема можно пренебречь. Если сообщить рассматриваемому телу количество тепла δq и изменить его магнитный момент σ на величину $d\sigma$ путем изменения магнитного поля H, то произведенная работа есть $Hd\sigma$, и, таким образом, [1]

$$du = \delta q + Hd\sigma = Tds + Hd\sigma, \tag{1}$$

где T — температура, а s — энтропия рассматриваемого тела.

Если считать σ и T независимыми переменными и записать условие того, что ds есть полный дифференциал, мы получаем обычным образом

$$\frac{\partial u}{\partial \sigma} = -T^2 \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{H}{T}\right). \tag{2}$$

Эта формула вполне аналогична известному соотношению

$$\frac{\partial u}{\partial v} = T^2 \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{p}{T}\right),$$

связывающему калорическое и термическое уравнения состояния газа.

Обратимся теперь к опытам с сульфатом гадолиния. Из экспериментальных данных можно сделать определенный вывод, что σ зависит только от отношения H/T, поскольку при разных величинах магнитного поля и температуры все экспериментальные значения намагниченности лежат на одной кривой, если ее построить как функцию этого отношения. И наоборот: если это так, H/T есть функция одной только переменной σ и в силу (2)

$$\partial u/\partial \sigma = 0,$$

так что u зависит только от T.

При таком предположении из (1) следует, что

$$ds = \frac{1}{T}\frac{du}{dT}dT - \frac{H}{T}d\sigma \tag{3}$$

или

$$s = s_1 + s_2, \tag{3'}$$

причем калорический вклад есть

$$s_1 = \int \frac{1}{T}\frac{du}{dT}dT, \tag{4}$$

в то время как магнитный вклад

$$s_2 = -\int \frac{H}{T}d\sigma. \tag{4'}$$

---

[1] Вместо того чтобы приводить всю литературу по данному вопросу, можно сослаться на мою статью [1] и на превосходную книгу Стонера [2].

Если для краткости обозначить $H/T = x$, $\sigma = f(x)$, то

$$s_2 = -\int xf'(x)\,dx = -xf(x) + \int f(x)\,dx, \tag{5}$$

в то время как s_1 есть обычная энтропия при нулевом значении поля.

Пока мы не использовали явного вида функциональной зависимости намагниченности. Если считать, что она описывается функцией Ланжевена также и в условиях опытов Камерлинг-Оннеса, то

$$\sigma = n\mu\left(\operatorname{cth}\frac{\mu H}{kT} - \frac{1}{\mu H/kT}\right), \tag{6}$$

где n — число частиц с магнитным моментом μ в 1 грамме вещества, а k — постоянная Больцмана. Если для краткости обозначить $\mu H/kT = \xi$ и обозначить функцию в скобках в (6) через $L(\xi)$, то, согласно (5),

$$s_2 = -nk\int \xi L'(\xi)\,d\xi = nk\left(\ln\frac{\operatorname{sh}\xi}{\xi} + 1 - \xi\operatorname{cth}\xi\right). \tag{5'}$$

Если теперь задаться вопросом, совместимо ли это выражение для s_2 с теоремой Нернста, нужно разложить (5′) при малых значениях T, т. е. больших значениях ξ. Оказывается, что

$$s_2 = -nk\left[\ln 2\xi - 1 + (2\xi + 1)e^{-2\xi} + \cdots\right]. \tag{5''}$$

Таким образом, по мере приближения к абсолютному нулю температур ($\xi = \infty$) магнитный вклад в энтропию логарифмически стремится к ∞. Следовательно, формула (5″), а вместе с ней и формула Ланжевена для намагниченности оказываются несовместимыми со следующей частной формулировкой теоремы Нернста: при всех конечных температурах энтропия имеет конечное значение.

Как нетрудно видеть, фундаментальная причина такого противоречия коренится в том, что функция Ланжевена описывает слишком медленное стремление намагниченности к насыщению с возрастанием напряженности поля. Действительно, для больших значений

$$L(\xi) = 1 - \frac{1}{\xi} + \cdots \tag{7}$$

и в члене первого приближения под интегралом в (5′) фигурирует величина $d\xi/\xi$, что приводит к логарифмической зависимости. Очевидно, любое выражение для функции намагниченности, имеющее разложение, аналогичное L, чье отклонение от значения насыщения пропорционально в первом приближении $1/\xi$, приводит к той же самой трудности.

С помощью гипотезы внутреннего поля Вейса можно, как известно, пользоваться парамагнитной функцией намагниченности также и для описания температурной зависимости намагниченности насыщения ферромагнитных тел. При низких температурах форма этой кривой определяется в значительной мере характером зависимости функции парамагнитной намагниченности при больших значениях ее аргумента. Если пове-

дение последней определяется формулой типа (7), намагниченность насыщения достигает сравнительно медленно своего максимального значения при $T = 0$. Для нас особенно интересно то обстоятельство, что при низких температурах экспериментальные кривые приближаются к горизонтальной линии, представляющей максимум насыщения, быстрее, чем это следует из вида функции Ланжевена. Это есть, таким образом, экспериментальное доказательство того, что функция намагниченности не допускает разложения в ряд вида (7). Тем самым подтверждается результат, полученный нами из требования конечности магнитного вклада в энтропию.

Наконец, можно показать, что трудностей не возникает при использовании функций, учитывающих существование конечного числа дискретных ориентаций, как этого требует квантовая теория. Так, функция Ленца,

$$\sigma/n\mu = \operatorname{th} \xi,$$

с одной стороны, имеет разложение

$$\operatorname{th} \xi = 1 - 2e^{-\xi} - \cdots;$$

с другой стороны, она дает следующее выражение для магнитного вклада в энтропию:

$$s_2 = -nk(\xi \operatorname{th} \xi - \ln \operatorname{ch} \xi) = -nk[\ln 2 - (2\xi + 1)e^{-2\xi} + \cdots],$$

что не противоречит требованию его конечности при $T = 0$. Мы, таким образом, приходим к выводу, что, вероятно, функция Ланжевена не дает правильного описания поведения намагниченности, хотя она и является полезной в качестве интерполяционной формулы.

2. Однако, как показывают опыты с сульфатом гадолиния, существует область, в которой формула Ланжевена может считаться правильной интерполяционной формулой. В этой области на основании нее можно прийти к правильным выводам. Представим себе, например, адиабатический процесс, т. е. процесс при постоянной энтропии, сопровождающийся внезапным включением или выключением магнитного поля. Согласно (4) и (5′), условие постоянства энтропии имеет вид

$$s_1 + s_2 = \int \frac{1}{T} \frac{\partial u}{\partial T} dT + nk\left(\ln \frac{\operatorname{sh} \xi}{\xi} + 1 - \xi \operatorname{cth} \xi\right) = \text{const.} \tag{8}$$

Рассмотрим порядок величины этих двух вкладов для случая, который можно осуществить на опыте.

При абсолютной температуре 1.3 К в поле 22 000 Гс Камерлинг-Оннес получил примерно 84 % от намагниченности насыщения. Согласно формуле Ланжевена, это отвечает значению ξ, которое удовлетворяет уравнению

$$\operatorname{cth} \xi - \frac{1}{\xi} = 0.84,$$

откуда мы получаем приближенно $\xi = 6$. При изменении ξ от 0 до 6 выражение в скобке меняется от 0 до —1.48. При адиабатическом процессе должно выполняться соотношение (8). Это значит, что калорический вклад в энтропию, описываемый первым слагаемым, должен одновременно увеличиться приблизительно на $1.48nk$. К сожалению, мы не можем вычислить точно изменение температуры, обусловленное адиабатическим характером процесса, так как отсутствуют опубликованные данные по удельной теплоемкости сульфата гадолиния. Чтобы оценить это изменение, можно, вероятно, поступить следующим образом. Пусть 1 грамм соли содержит N атомов. Если при низких температурах, которые только нас интересуют, рассматривать данное твердое тело как одноатомное, квантовая теория удельной теплоемкости дает для s_1

$$s_1 = \frac{4\pi^4}{5} Nk \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3,$$

где Θ — характеристическая температура сульфата гадолиния. Здесь N — полное число атомов, а n, как и выше, обозначает число независимых элементарных магнитов. Если теперь считать, что парамагнитные моменты имеют только атомы гадолиния, отношение N к n есть отношение числа всех атомов в молекуле к числу атомов гадолиния. Поскольку молекула имеет структуру $Gd_2(SO_4)_3 + 8H_2O$, $N/n = 41/2$, так что мы можем написать

$$s_1 = \frac{4\pi^4}{5} \frac{41}{2} \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 nk = 1600 \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 nk.$$

Если взять для Θ очень маленькое значение, например $\Theta = 50$ K, и вычислить s_1 для $T = 2$, мы найдем, что

$$s_1 = 0.10nk.$$

Выше мы приняли, что при наложении поля ξ изменяется от 0 до 6. Аналогичным образом, мы можем считать, что при адиабатическом выключении поля ξ убывает от 6 до 0. В этом случае магнитный вклад в энтропию возрастает на $1.48nk$, а калорический вклад должен скомпенсировать это возрастание, уменьшившись на ту же самую величину. Однако наша оценка $s = 0.10nk$ показывает, что при таких условиях даже охлаждение до абсолютного нуля было бы недостаточным.

Естественно, это не означает утверждения о возможности достигнуть абсолютного нуля с помощью такого адиабатического процесса. Скорее следует сделать вывод, что неправильна формула Ланжевена для намагниченности. Однако, с одной стороны, тот факт, что формула Ланжевена проверена экспериментально при 1.3° абсолютной температуры, а с другой — полученное выше большое различие между возможными изменениями магнитной и калорической энтропии делают весьма вероятным, что с помощью такого процесса удастся получить охлаждение до температур гораздо ниже области применимости этой формулы. Соответственно при более низкой температуре могут представить интерес опыты по адиабати-

ческому охлаждению сульфата гадолиния, которое может иметь место при внезапном выключении магнитного поля.[2] Мы не рискуем предсказать величину охлаждения, которое можно получить; не исключено, однако, что оно может оказаться большим. Только опыты могут решить этот вопрос, и проделанный выше анализ должен стимулировать такие опыты.

Литература

1. *Debye P.* Theorie der elektrischen und magnetischen Molekulareigenschaften. — In: Handbuch der Radiologie, Bd. 6. Leipzig, 1925.
2. *Stoner E. C.* Magnetism and atomic spectra. London, 1926.

Статья 4

СИММЕТРИЧНЫЙ ВОЛЧОК В ВОЛНОВОЙ МЕХАНИКЕ

(Совместно с К. Маннебеком)

В последнем выпуске «Nature» появилось письмо Кронига и Раби [1], в котором они на основе новой волновой механики Шредингера дают выражение для энергии симметричного ротатора, т. е. жесткой многоатомной молекулы с двумя равными моментами инерции.

Похожий результат с помощью волновой механики получил также Рейхе [2]. Более того, предположив, что у молекулы есть постоянный электрический момент, направленный вдоль ее оси симметрии, Рейхе нашел в первом приближении добавку к энергии молекулы, обусловленную взаимодействием с внешним электрическим полем. Независимо от Рейхе и также с помощью волновой механики мы произвели вычисления до второго приближения теории возмущений и сумели таким образом рассчитать диэлектрическую постоянную. Для полной энергии молекулы $W^*_{j,m,n}$ в электрическом поле напряженности F мы нашли

$$W^*_{j,m,n} = W_{j,n} - \mu F \frac{mn}{j(j+1)} + \frac{(\mu F)^2}{h^2/8\pi^2 A} 4\,(\Phi_{j,m,n} - \Phi_{j+1,m,n}),$$

где $W_{j,n}$ — энергия молекулы в отсутствие электрического поля, вычисленная ранее Деннисоном [3] с помощью матричной механики. Здесь μ — постоянный дипольный момент, A — момент инерции отно-

[2] Отметим вдобавок, что удельная теплоемкость c_H, измеряемая при постоянном магнитном поле, должна заметно отличаться от удельной теплоемкости c_0, измеренной в нулевом поле, так как, дифференцируя (8), мы сразу получаем

$$c_H - c_0 = nk\,(1 - \xi^2/\mathrm{sh}^2\,\xi),$$

что уже при $\xi = 1$ составляет $0.15nk$.

сительно оси, перпендикулярной к оси симметрии, а j, m и n — три квантовых числа. Первое из них может принимать все положительные целые значения, исключая нуль, в то время как два других могут принимать как положительные, так и отрицательные целые значения, включая нуль, при том ограничении, что абсолютное значение каждого не должно превышать j. Функция $\Phi_{j,m,n}$ есть численный множитель, зависящий только от квантовых чисел:

$$\Phi_{j,m,n} = \frac{(j^2 - m^2)(j^2 - n^2)}{(2j-1)(2j)^2(2j+1)}.$$

$\Phi_{j+1,m,n}$ выражается такой же формулой, но с заменой j на $j+1$.

Определяя с помощью приведенного выше выражения диэлектрическую постоянную идеального газа при высоких температурах, мы получаем для нее следующее значение:

$$1 + \frac{4\pi}{3}\frac{N\mu^2}{kT},$$

где T — абсолютная температура, N — число молекул в единичном объеме, а k — постоянная Больцмана. Этот результат полностью согласуется со значением диэлектрической постоянной таких молекул, найденным ранее Кронигом [4] с помощью матричной механики. Он означает, что при высоких температурах диэлектрическая постоянная подчиняется закону Ланжевена—Дебая. Мы обнаружили, что при обычных температурах отклонения от этого закона не могут превысить нескольких процентов.

Можно заметить, что второй член в приведенном выше выражении для энергии предсказывает существование эффекта Штарка первого порядка в полосатых спектрах симметричных молекул, в то время как для двухатомных молекул следует ожидать только эффекта второго порядка. В эффекте Штарка первого порядка для симметричных молекул разделение линий зависит от величины дипольного момента и напряженности поля, но не зависит от моментов инерции молекулы. Наоборот, интенсивность линий зависит от моментов инерции. Таким образом, штарковское разделение линий полосатых спектров многоатомных молекул (которое, как показывает простой расчет, имеет достаточную величину, чтобы быть измеренным экспериментально) может служить средством определения дипольных моментов таких молекул. Мы находим, что $\Delta\lambda/\lambda = 22 \cdot 10^{-6}$ при $F = 50\,000$ В/см и $\mu = 1 \cdot 10^{-18}$ CGSE.

Детальное изложение этой работы будет вскоре опубликовано одним из нас в «Physikalische Zeitschrift».

Литература

1. *Kronig R. de*, *Rabi I. I.*, Nature, 1926, December 4, 805.
2. *Reiche F.*, Ztschr. Physik, 1926, **39**, 444.
3. *Dennison D. M.*, Phys. Rev., 1926, **28**, 318.
4. *Kronig R. de*, Proc. U. S. Nat. Acad. Sci., 1926, **12**, 608.

Статья 5

ТЕРМОДИФФУЗИЯ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

(*Совместно с А. М. Бюхе*)

Химический факультет Корнеллского университета,
Итака, Нью-Йорк

I. ВВЕДЕНИЕ

Термодиффузию впервые описал Людвиг [1] в 1856 г. В 1879 г. Соре [2], очевидно, не знавший работы Людвига, описал этот эффект снова. И Людвиг, и Соре наблюдали, как в вертикальной трубке, наполненной первоначально однородным раствором соли, подогревавшейся с верхнего конца и охлаждавшейся с нижнего, возникала разность концентраций между этими двумя концами. Градиент температуры поддерживался в течение нескольких недель, прежде чем разность концентраций достигала своего максимального значения. Их эксперименты обнаружили, что на холодном конце раствор всегда был более концентрированный, т. е. под влиянием градиента температуры некоторые частицы раствора были вынуждены переместиться в более холодную область. Их наблюдения были подтверждены опытами Аррениуса [3], Верейде [4] и прочих [5—14].

В 1916 г. Чапмен [15] в своих расчетах с помощью кинетической теории показал, что смесь двух газов обнаруживает явление переноса, который он назвал термодиффузией. Он вывел выражение для зависимости константы термодиффузии от масс молекул и закона их взаимодействия. Чапмен и многие другие выполнили опыты со смесями газов, подтвердившие его ожидания. Иббс [16] и Флейшман и Иенсен [17] подвели итоги большей части этих работ по газам. Ранее Энског [18] указал на этот эффект в своих исследованиях по кинетической теории. В последующие годы он развил весьма подробную теорию, и некоторые его результаты [19] использовались для исправления незначительных ошибок в статьях Чапмена.

Чапмен [20] в 1919 г. предложил применять термодиффузию в газах в качестве метода разделения изотопов. Мулликен [21] дал критический обзор соответствующих методов и пришел к выводу, что термодиффузия менее эффективна, чем некоторые другие методы. Однако в 1938 г. возникла необходимость пересмотреть это утверждение, когда Клузиус и Диккель [22] сообщили, что в газах оказалось очень эффективным сочетание термодиффузии и термоциркуляции специального типа, которое позволило практически разделить изотопы хлора. В Соединенных Штатах экспериментальную работу такого же рода проделали Брюер и Брэмли [23].

Коршинг и Виртц [24—25] предложили в 1939 г. применить метод Клузиуса как метод разделения изотопов в процессе термодиффузии

в растворах. Они проделали много опытов и проверили феноменологическую теорию для своего устройства, предложенную Дебаем [26]. Были проделаны другие похожие исследования, и к настоящему времени исследовано много жидких систем [27—29]. Хороший обзор этих работ и некоторые новые эксперименты приведены в монографии де Гроота [29].

Вся эта работа относилась к веществам с низким молекулярным весом. Будут ли полимеры обладать выраженным термодиффузионным эффектом, предсказать было нельзя, поскольку не существовало теоретического рассмотрения таких растворов. В этом отношении было предпринято много попыток [30—42] как с термодинамической, так и с кинетической точки зрения, но все они не могут предсказать поведение данной жидкой смеси. Проблема, таким образом, является экспериментальной и заключается в расчете параметров устройства, которые, как можно ожидать, должны играть роль для данного процесса.

Авторы данной статьи смогли показать, что в полимерах действительно существует большая термодиффузия, и выяснить некоторые из самых важных ее характеристик. Нижеследующее рассмотрение включает обсуждение самого эффекта и параметров устройства, а затем — описание основных экспериментальных результатов. Бо́льшая часть этой работы была выполнена в течение 1945 и 1946 гг. в связи с программой исследований, осуществляемых в Корнеллском университете для фирмы «Rubber reserve company».

II. МОЛЕКУЛЯРНАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ТЕРМОДИФФУЗИИ

Молекулярное описание термодиффузии должно включать описание как термической, так и обычной диффузии. Легко развить теоретические методы, описывающие их комбинированное действие в разбавленном растворе, содержащем n растворенных частиц в единице объема. Предположим, что в некоторый момент t концентрация $n(x)$ есть функция только одной координаты x и в системе поддерживается градиент температуры

$$\theta = dT/dx.$$

Через единицу площади, перпендикулярную x, будут двигаться в одном направлении избыточные частицы. Мерой этого избытка может служить плотность потока, определяемая как среднее число частиц, проходящих через 1 см^2 в секунду. Можно считать, что для этого потока имеет место выражение вида[a]

$$j = -D_0 \frac{\partial n}{\partial x} - D_1 \theta n, \qquad (1)$$

где D_0 — обычный коэффициент диффузии, а D_1 — коэффициент термодиффузии. Размерность обоих — см^2/с. Первый член описывает вклад обычной диффузии, а второй — вклад термодиффузии. Если D_1 положителен, под влиянием градиента температуры частицы будут перемещаться к более холодным областям раствора.

Эйнштейн [43] показал, что обычная диффузия есть результат броуновского движения растворенных частиц. Если обозначить через ξ x-компоненту случайного смещения за время τ частицы, участвующей в броуновском движении, обычный коэффициент диффузии дается выражением

$$D_0 = \overline{\xi^2}/2\tau, \tag{2}$$

где $\overline{\xi^2}$ — средний квадрат некоторого числа таких смещений.

Эйнштейн рассматривал изотермический случай, когда $\theta = 0$. Если в этом частном случае обозначить через $W(\xi)\,d\xi$ вероятность обнаружить частицу через время τ в интервале между ξ и $\xi + d\xi$ от ее первоначального положения, функция вероятности $W(\xi)$ будет симметричной относительно точки $\xi = 0$ и $\bar{\xi}$ будет равно нулю. Однако при наличии градиента температуры θ нужно ожидать, что $W(\xi)$ будет несимметричной функцией, что приведет к отличному от нуля значению $\bar{\xi}$. В то же время ширина кривой вероятности, мерой которой служит $\overline{\xi^2}$, будет зависеть от первоначальной координаты x частицы: чем выше температура в точке x, тем больше будет $\overline{\xi^2}$. Тогда $W(\xi)$ тоже будет зависеть от x.

Рассмотрим решение с концентрацией и температурой, зависящими от x. Зависимость концентрации от x мы обозначим $n(x)$. Возьмем точку x_0 в центре бесконечно малого отрезка оси x, который мы обозначим Δ. Число частиц, покидающих малую область Δ за время τ, есть

$$\Delta n(x_0). \tag{3}$$

Число частиц, входящих в эту область за время τ, есть

$$\Delta \int_{-\infty}^{x_0 - \Delta/2} n(x)\, W(x, \xi)\, dx + \Delta \int_{x_0 + \Delta/2}^{\infty} n(x)\, W(x, \xi)\, dx = $$

$$= \Delta \int_{-\infty}^{\infty} n(x)\, W(x, \xi)\, dx. \tag{4}$$

Вычитая (3) из (4), чтобы получить изменение числа частиц на интервале Δ за время τ, мы имеем

$$\tau\Delta \frac{\partial n(x_0)}{\partial t} = \Delta \left[\int_{-\infty}^{\infty} n(x)\, W(x, \xi)\, dx - n(x_0) \right], \tag{5}$$

где сделана замена переменных $\xi = x_0 - x$. Можно убедиться, что обе подынтегральные функции можно разложить вблизи точки x_0 по степеням ξ. После разложения и интегрирования (с учетом того, что интеграл от $W(x, \xi)$ должен быть равен единице) мы получаем уравнение неразрывности, которое можно записать в обычном виде:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial j}{\partial x} = 0, \tag{6}$$

коль скоро плотность тока j определяется выражением

$$j = -\frac{\overline{\xi^2}}{2\tau}\frac{\partial n}{\partial x} - \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\overline{\xi^2}}{2\tau}\right) - \frac{1}{\theta}\frac{\bar{\xi}}{\tau}\right]\theta n. \tag{7}$$

Это подтверждает формальное соотношение (1). Сравнение с (2) показывает, что постоянная термодиффузия состоит из двух частей — одна из них есть производная по температуре от обычного коэффициента диффузии, а другая обусловлена несимметричным характером кривой распределения вероятности $W(\xi)$:

$$D_1 = \frac{\partial D_0}{\partial T} - \frac{1}{\theta}\frac{\bar{\xi}}{\tau}. \tag{8}$$

Известно, что первый член в (8) составляет в водных растворах только 2.8 % от D_0. Если рассматриваемая частица увлекается в более холодные области, $\bar{\xi}$ будет отрицательным. Оказалось, что в растворах полимеров этот кинетический эффект гораздо больше эффекта, обусловленного зависимостью D_0 от температуры. Даже если бы перенос, измеряемый $\bar{\xi}$, был бы равен нулю, обычное явление Людвига—Соре все-таки привело бы к возникновению градиента концентрации, так как условие равновесия имело бы в этом случае вид $nD_0 = \text{const}$.

Чтобы развить это рассмотрение таким образом, что было бы возможно вычислить коэффициент термодиффузии, требуется точно знать, как характеристики частицы влияют на ее броуновское движение. Как отмечалось выше, видимо, пока наши сведения недостаточны для этого.

III. ТЕОРИЯ РАЗДЕЛИТЕЛЬНОЙ КОЛОНКИ

Применяются два основных типа разделительных колонок, использующих процесс термоциркуляции Клузиуса (рис. 1).

Колонки первого типа состоят из двух вертикальных металлических пластин, одна из которых подогревается, а другая охлаждается. Расстояние между ними поддерживается малым благодаря прокладкам по краям. Щель между пластинами и небольшие резервуары сверху и снизу, связанные со щелью, наполнены раствором. Колонки другого типа, которые использовались в опытах, обсуждающихся в настоящей статье, состоят из двух вертикальных концентрических металлических трубок длины h, образующих цилиндрическую щель ширины $2a$. Внутренняя трубка охлаждается потоком воды, внешняя подогревается электрически. Если температура внутренней трубки есть T_1, а внешней T_2, градиент температуры равен

$$\theta = \frac{T_2 - T_1}{2a}.$$

У каждого конца трубки имеется металлический резервуар, связанный со щелью. Резервуары и область между трубками наполняются исследуемым раствором, и включаются подогревающий ток и водяной поток.

Вблизи теплой трубки раствор расширяется и становится менее плотным; вблизи холодной трубки раствор более плотный. В результате этой разности плотностей возникает термоциркуляция; вблизи теплой трубки жидкость движется вверх, а вблизи холодной — вниз. Эти потоки втекают в резервуары. Ожидается, что термодиффузия будет происходить, пока раствор находится в щели и под действием сравнительно большого градиента температуры. Если это так, некоторые из частиц в растворе

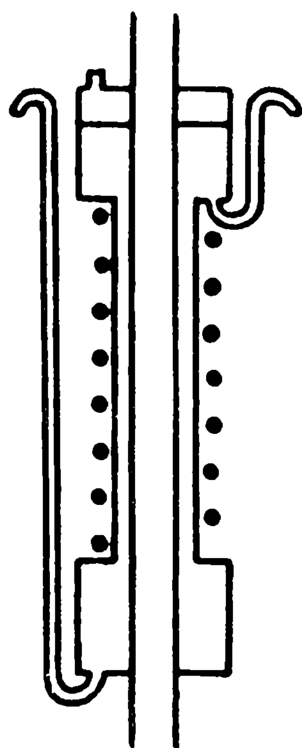


Рис. 1. Схематический чертеж термодиффузионной разделительной колонки.

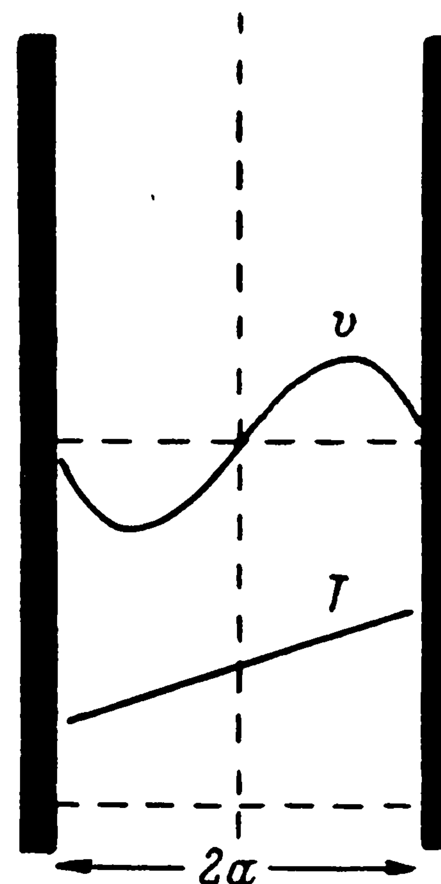


Рис. 2. Термоциркуляция в разделительной колонке.

будут переноситься к холодному потоку, и по истечении некоторого времени концентрация в верхнем резервуаре будет меньше, чем в нижнем. Несколько следующих абзацев будет посвящено методу вывода выражения для этой разности концентраций.

Рассмотрим цилиндры как две плоскости, расстояние между которыми равно $2a$. Тогда скорость раствора между ними можно получить, приравнивая силы, действующие на малый элемент жидкого объема, и интегрируя получившееся выражение по всей щели. Считая градиент температуры θ и вязкость раствора η постоянными, мы получаем для этой скорости значение

$$v(x) = \frac{\alpha \rho g}{6\eta} a^3 \theta \frac{x}{a} \left(1 - \frac{x^2}{a^2}\right), \tag{9}$$

где α — коэффициент объемного расширения, ρ — плотность раствора, g — ускорение силы тяжести, η — вязкость раствора (на равном расстоянии от обеих пластин), $2a$ — расстояние между пластинами, x — расстояние, отсчитанное от точки, равноотстоящей от обеих пластин.

На рис. 2 представлены это распределение скоростей и градиент температуры в щели. Скорость обращается в нуль на пластинах и в средней точке. Ошибка, привносимая приближением постоянной вязкости во

всей щели, которая принимается равной значению вязкости в точке $x = 0$, исследовалась де Гроотом [29]. Он установил, что даже если на холодном конце вязкость в 2 раза больше, чем на горячем, ошибки в конечных результатах будут очень маленькими. Физически такое изменение вязкости приводит к увеличению максимальной скорости в восходящем потоке и уменьшению ее в холодном потоке. Поскольку количества раствора, движущиеся вверх и вниз, должны быть равными, это требует, чтобы скорость обращалась в нуль не при $x = 0$, а в точке, немного сдвинутой в направлении положительных x.

Можно показать, что средняя скорость в одной половине щели равна

$$v_m = \frac{\alpha\rho g}{24\eta} a^3\theta. \tag{10}$$

В опытах, которые будут здесь описаны, v_m составляла всего лишь несколько миллиметров в секунду.

Уравнение неразрывности, играющее основную роль в теории термодиффузии колонки, имеет вид

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(D_0 \frac{\partial n}{\partial x} + D_1\theta n\right) - v(x)\,\frac{\partial n}{\partial z} = 0, \tag{11}$$

где $v(x)$ — описанное выше распределение скоростей, а z — вертикальное направление, перпендикулярное x. Уравнение гласит, что если движение жидкости приносит в элемент объема больше растворенных частиц, чем уносит, избыток будет компенсироваться обычной диффузией и термодиффузией. Диффузией в направлении z мы пренебрегаем. Поскольку пластины непроницаемы для раствора, уравнение должно решаться при граничных условиях обращения в нуль плотности тока (выражение (1)) при $x = \pm a$. Фактически D_1 и D_0 будут слегка зависеть от температуры, но, чтобы упростить задачу, будет предполагаться, что они постоянны и имеют те же значения, что при $x = 0$.

Уравнение (11) можно решить в двух предельных случаях. Первый из них — это случай $D_1 \gg D_0$. Данные опыта указывают, что это условие имеет место для растворов большинства крупных молекул или полимеров с большим молекулярным весом. Второй, отвечающий теории Фарри, Джонса и Онзагера [44, 45], — случай жидкостей — основан на предположении $D_1 \ll D_0$. Приближение, сделанное в этом случае, лучше всего выполняется для растворов малых молекул, чьи коэффициенты диффузии порядка $D_0 = 1\cdot 10^{-5}$.

а) Случай термодиффузии, большей по сравнению с обычной диффузией

Когда термодиффузия велика по сравнению с обычной диффузией, $D_1 \gg D_0$, член с D_0 в уравнении (11) можно отбросить и оно примет вид

$$D_1\theta \frac{\partial n}{\partial x} - v(x)\,\frac{\partial n}{\partial z} = 0. \tag{12}$$

Вводя новую переменную вместо x:

$$u = \frac{1}{D_1\theta} \int_0^x v(x)\,dx = \frac{av_m}{D_1\theta} \xi^2 (2 - \xi^2), \tag{13}$$

где $\xi = x/a$, преобразуем дифференциальное уравнение к виду

$$\frac{\partial n}{\partial u} - \frac{\partial n}{\partial z} = 0. \tag{14}$$

Его общее решение есть

$$n = F(u + z), \tag{15}$$

где F — произвольная функция аргумента $u + z$.

Предположим теперь, что при $z = 0$, где дно щели соединяется с нижним резервуаром, концентрация n_1 не зависит от x в интервале от $x = -a$ до $x = a$. При этом значении z переменная ξ изменяется от -1 до 1, а u — от $-av_m/D_1\theta$ до $av_m/D_1\theta$. В этой области $n = n_1$. Поскольку F — произвольная функция, можно ввести новую функцию $\Phi = F/n_1$, такую, что

$$\frac{n}{n_1} = \Phi(u + z) = \Phi\left[z + \frac{av_m}{D_1\theta} \xi^2 (2 - \xi^2)\right]. \tag{16}$$

Тогда Φ — это функция, равная единице, если интервал, в котором изменяется переменная $u + z$, расположен между $-av_m/D_1\theta$ и $av_m/D_1\theta$, и равная нулю для всех других значений аргумента.

Вдоль линии тока в щели аргумент $u + z$ должен оставаться постоянным, так что уравнение линии тока, начинающейся в точке $z = 0$ и $\xi = \xi_1$, будет

$$z + \frac{av_m}{D_1\theta} \xi^2 (2 - \xi^2) = \frac{av_m}{D_1\theta} \xi_1^2 (2 - \xi_1^2). \tag{17}$$

Согласно этой формуле, ξ равно нулю при $z = z_1$, где

$$z_1 = \frac{av_m}{D_1\theta} \xi_1^2 (2 - \xi_1^2). \tag{18}$$

Это максимальное значение z, которое может приобрести частица, если она начинает движение при $\xi = \xi_1$ и $z = 0$. Максимальное значение z в данном устройстве приобретает частица с коэффициентом термодиффузии D_1, начинающая свое восходящее движение при $\xi_1 = 1$. Ее линия тока дается уравнением

$$z + \frac{av_m}{D_1\theta} \xi^2 (2 - \xi^2) = \frac{av_m}{D_1\theta}. \tag{19}$$

Подставляя сюда значение $\xi = 0$, чтобы найти значение z, достигаемое в тот момент, когда частица только начинает движение вниз в холодном потоке, мы получаем для максимальной высоты

$$H = \frac{av_m}{D_1\theta} = \frac{\alpha\rho g}{24\eta} \frac{a^4}{D_1}. \tag{20}$$

На рис. 3 изображены линии тока, достигающие максимальной высоты, для частиц, имеющих три различных значения постоянных термодиффузии. Две из этих частиц способны достигнуть максимальной высоты в этом устройстве. У третьей коэффициент термодиффузии меньше. Фактически линии тока не будут такими острыми, как показано на рисунке, — из-за обычной диффузии частиц.

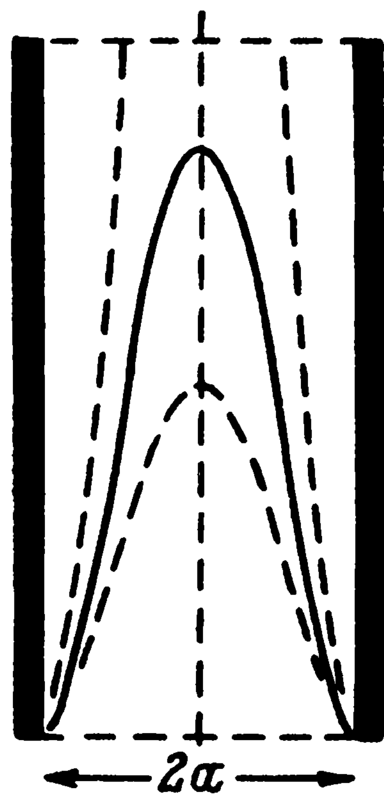


Рис. 3. Линии термодиффузионного потока.

Удобно ввести «приборную постоянную диффузии» Δ такую, что

$$\Delta = v_m/\theta. \tag{21}$$

Выражение для H принимает вид

$$H/a = \Delta/D_1. \tag{22}$$

Предшествующее рассмотрение, пренебрегавшее обычной диффузией, показывает, что, построив колонку высотой h, которая больше максимальной высоты H для частицы, можно исключить все частицы из верхнего резервуара. Это возможно потому, что по истечении некоторого времени весь раствор окажется в нижнем резервуаре и в восходящем потоке, обусловленном термоциркуляцией, но в верхний резервуар растворенные частицы никогда не смогут попасть снова. Здесь возникает вопрос, что станет с частицами, которые движутся к холодной пластине с нисходящим потоком. Благодаря градиенту температуры эти частицы будут стремиться быть вблизи этой пластины. Следует ожидать, что вблизи этой пластины они образуют слой высокой концентрации, будут диффундировать в нисходящий поток и переноситься в нижний резервуар. Чтобы определить, какая доля частиц полимера остается там, были проделаны опыты. Она оказалась столь малой, что в обычных исследованиях ею можно пренебречь.

Предположим теперь, что колонка кончается при $z = h$, где h меньше максимальной высоты H, которая необходима, чтобы все входящие частицы направились в нисходящий поток. При каком значении ξ (обозначаемом ξ_2) должна начать движение частица при $z = 0$, чтобы достигнуть $\xi = 0$ при $z = h$? Из (18) и (20) видно, что эта величина определяется из уравнения

$$h = H\xi_2^2(2-\xi_2^2). \tag{23}$$

Чтобы получить выражения для концентрации в верхнем и нижнем резервуарах в стационарном состоянии, нужно знать долю всех частиц f, попадающих в восходящий поток при $z = 0$, которые достигнут нисходящего потока и в конце концов вернутся в нижний резервуар. Тогда доля $1 - f$ попадет в верхний резервуар. Обозначим через b ширину колонки или длину окружности трубки. Полное число частиц, входящих в одну секунду, есть

$$\nu = n_1 b \int_0^a v(x)\,dx = n_1 abv_m, \tag{24}$$

где n_1 — концентрация в нижнем резервуаре. Число частиц, возвращающихся в нижний резервуар в одну секунду, есть

$$f\nu = n_1 b \int_0^{a\xi_2} v(x)\,dx = n_1 abv_m \xi_2^2 (2 - \xi_2^2). \tag{25}$$

Тогда отсюда и из соотношения (23) получаем

$$f = f\nu/\nu = h/H. \tag{26}$$

В равновесии для данного случая, когда обычная диффузия очень мала по сравнению с термодиффузией, отношение концентраций растворенного вещества в верхнем (n_T) и нижнем (n_B) резервуарах есть

$$\left(\frac{n_T}{n_B}\right)_{\text{равн}} = \begin{cases} 1 - h/H & \text{при } h < H, \\ 0 & \text{при } h \geqslant H, \end{cases} \tag{27}$$

где индекс «равн» означает равновесие.

Такой способ рассуждений легко обобщить, чтобы найти временно́й закон приближения к стационарному состоянию. Рассматривая изменение числа частиц в верхнем и нижнем резервуарах в единицу времени и принимая во внимание закон сохранения массы, можно показать, что для резервуаров равных объемов

$$n_T = \frac{1 - h/H}{1 - h/2H} n_0 + \frac{h/2H}{1 - h/2H} n_0 e^{-t/t_c}, \tag{28а}$$

$$n_B = \frac{1}{1 - h/2H} n_0 - \frac{h/2H}{1 - h/2H} n_0 e^{-t/t_c}, \tag{28б}$$

где n_0 — начальная концентрация раствора, e — основание натуральных логарифмов, t — время, отсчитанное от начала опыта, а t_c — характерное время:

$$t_c = \frac{V}{2abv_m} \frac{1}{1 - h/2H}, \tag{29}$$

где V — объем одного из резервуаров. На больших временах по сравнению с t_c соотношения (28а) и (28б) приводят к (27). Они также показывают, что

$$n_B - n_T = \frac{h/H}{1 - h/2H} (1 - e^{-t/t_c})\, n_0. \tag{30}$$

Полученные выше выражения выведены в предположении, что объемы резервуаров равны. В противном случае объемы войдут в ответы в явном виде таким образом, что они исчезнут в выражении для $(n_T/n_B)_{\text{равн}}$, но будут фигурировать в выражении для разности $n_B - n_T$.

б) Случай термодиффузии, меньшей по сравнению с обычной диффузией

Второй предельный случай, который надо рассмотреть, — это случай, когда термодиффузия мала по сравнению с обычной диффузией, т. е. $D_1 \ll D_0$. Чтобы найти полный поток частиц в направлении z, умножим уравнение (11) на dx и проинтегрируем от $x = -a$ до $x = a$. Это дает

$$\frac{\partial}{\partial z} \int_{-a}^{a} nv(x)\, dx = 0, \tag{31}$$

поскольку сумма термодиффузионного и обычного диффузионного токов обращается в нуль на стенках ($x = \pm a$). Если опять обозначить толщину колонки через b, а через I — полный ток в направлении z, интеграл в (31) есть I/b. Стационарное состояние характеризуется условием $I = 0$, так что

$$\frac{I}{b} = \int_{-a}^{a} nv(x)\, dx = 0. \tag{32}$$

Будем искать n в следующем виде:

$$n = \Phi(x)\, e^{-\gamma z}, \tag{33}$$

где $\Phi(x)$ и γ подлежат определению. Подставляя это выражение в (11) получаем для Φ следующее уравнение:

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(D_0 \frac{\partial \Phi}{\partial x} + D_1 \theta \Phi\right) + \gamma v(x)\, \Phi = 0. \tag{34}$$

Чтобы решить его, можно применить метод последовательных приближений, соответствующий разложению γ по степеням D_1. Первое приближение есть $D_1 = 0$, одновременно и $\gamma = 0$ и, следовательно, $\Phi = \Phi_0$, где Φ_0 — константа. Это соответствует началу опыта, когда концентрация во всем устройстве постоянна. Во втором приближении теперь можно подставить $\Phi = \Phi_0$ в последний член нашего уравнения (34). Интегрируя его по x, получаем

$$D_0 \frac{\partial \Phi}{\partial x} + D_1 \theta \Phi = -\gamma \Phi_0 \int_{-a}^{x} v(x)\, dx = -\gamma \Phi_0 F(x), \tag{35}$$

где $F(x)$ обозначает интеграл от $v(x)$. Полагая нижний предел интегрирования $x = -a$, мы выбираем первоначально произвольную постоянную интегрирования. Этот выбор удовлетворяет граничному условию, поскольку $F(x) = 0$ при $x = \pm a$, что делает левую часть уравнения (35), т. е. фактически плотность тока j, равной нулю в этих точках. Полагая

в следующем приближении $\Phi = \Phi_0$ во втором члене в (35) и интегрируя по x, мы имеем

$$\Phi = \Phi_0 - \frac{\Phi_0}{D_0} \int_0^x [\gamma F(x) + D_1\theta]\, dx. \tag{36}$$

Добавление постоянной Φ_0 и выбор нуля в качестве нижнего предела интегрирования делает определенным выбор произвольной постоянной интегрирования. Этому выбору соответствует условие, что при $x = 0$, т. е. посередине между пластинами, $\Phi = \Phi_0$. Фактически для последующего рассмотрения этот выбор не играет роли, но делает всю процедуру немного нагляднее.

Теперь мы знаем (в соответствующем приближении) распределение концентрации $n(x, z)$, имеющее вид (33), и можем вычислить полный ток I. Условие $I = 0$ определит стационарное состояние и позволит найти связь между γ и D_1. Это условие имеет вид

$$\int_{-a}^{a} \left\{ v(x) \int_0^x [\gamma\Phi(x) + D_1\theta] dx \right\} dx = 0, \tag{37}$$

или, в иной форме,

$$\frac{\gamma}{\theta D_1} = - \frac{\int_{-a}^{a} x v(x)\, dx}{\int_{-a}^{a} \left[v(x) \int_0^x \Phi(x)\, dx \right] dx}. \tag{38}$$

Выполняя интегрирование, мы находим, что

$$\gamma = \frac{21}{16} \frac{D_1\theta}{a v_m}. \tag{39}$$

Вспоминая, что максимальную высоту H можно выразить по формуле (20), эту формулу можно переписать следующим образом:

$$\gamma = \frac{21}{16} \frac{1}{H}. \tag{40}$$

Это значит, что вдоль колонки концентрация убывает по закону

$$\exp\left(-\frac{21}{16} \frac{z}{H}\right). \tag{41}$$

В равновесии отношение концентраций в верхнем и нижнем резервуарах для колонки высотой h есть

$$\left(\frac{n_T}{n_B}\right)_{\text{равн}} = \exp\left(-\frac{21}{16} \frac{h}{H}\right). \tag{42}$$

Два результата, (27) и (42), сопоставлены графически на рис. 4. Очевидно, что разница невелика, пока высота колонки h не станет близка к максимальной высоте частиц H. Как видно из рис. 4, если обычная диффузия мала по сравнению с термодиффузией, оказывается возможным удалить из верхнего резервуара почти все растворенные частицы. В то же время в противоположном случае удаление может быть настолько полным, насколько мы хотим, только если построить колонку надлежащих размеров, т. е. высотой h, большей максимальной высоты H для частицы. Сравнивая соотношения (27) и (42) с (20), можно видеть, что $(n_T/n_B)_{\text{равн}}$ не зависит от θ.

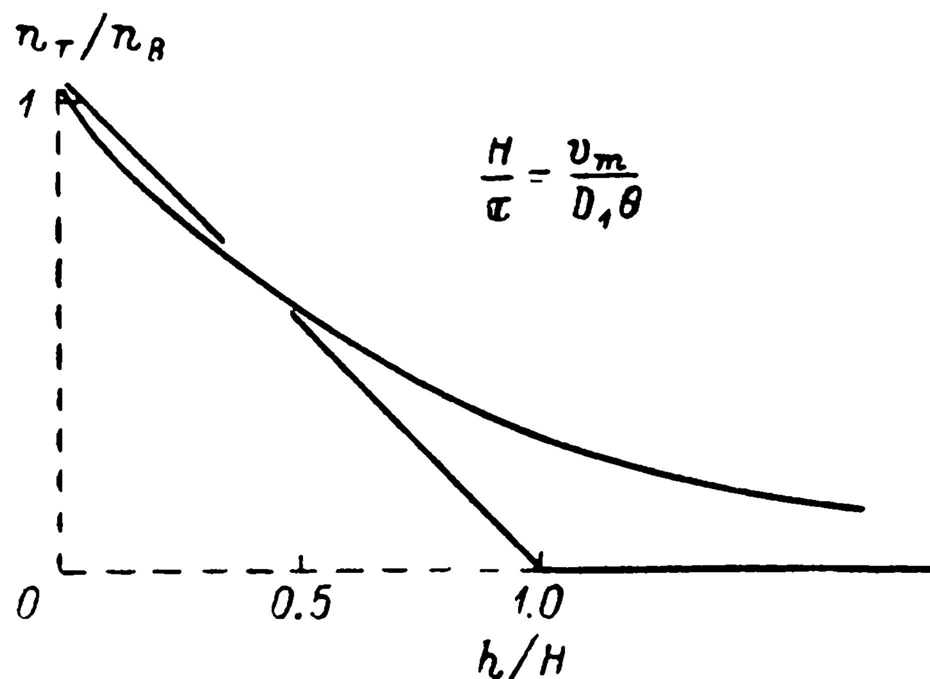


Рис. 4. Сопоставление двух приближений, использованных при решении уравнения диффузии.

Кривая — термодиффузия мала по сравнению с обычной диффузией; *отрезки прямой линии* — термодиффузия велика по сравнению с обычной диффузией.

В дополнение к предположениям постоянства вязкости и термодиффузии, обсуждавшихся выше, есть два других неявных предположения, сделанных при выводе соотношений (27) и (42). Это использование постоянного значения для коэффициента расширения и пренебрежение влиянием концентрации на плотность раствора. Вообще коэффициент расширения не меняется сколько-нибудь заметно в области использованных значений концентраций и температур, так что предположение о его постоянстве не является серьезным ограничением. Однако плотность раствора может меняться заметно в процессе термодиффузии из-за изменений концентрации при различных значениях в растворе. Эта заметная зависимость от концентрации может привести к ошибочным выводам относительно термодиффузионных свойств смеси. Похоже, однако, что в отношении растворов полимеров это не так. 1.5 %-ный раствор полистирола в ксилоле имеет плотность, отличающуюся от плотности чистого ксилола только лишь примерно на 0.4 %. Однако разность температур в 50 °C между пластинами, обычно применяемая в наших опытах, соответствует изменению плотности на 7 %. В других системах, как указывал де Гроот [29], это изменение может быть гораздо больше. Ярким примером этого является электрофоретически-конвекционный метод разделения протеинов [46], где конвекционные токи описанного типа устанавливаются одним только градиентом концентрации.

IV. РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ С ПОЛИМЕРАМИ

Разделительные колонки, применявшиеся в опытах с полимерами, были цилиндрического типа, описанного в разделе III настоящей статьи (рис. 5). Они были сделаны из медных трубок диаметром около 2 см, скрепленных через посредство резервуаров, чтобы получилось как можно

лучшее соединение. Градиент температуры устанавливался потоком холодной воды через внутреннюю трубку и электрическим нагреванием внешней трубки. В каждой колонке верхний резервуар имел два отверстия, открывавшихся наружу: одно для наполнения резервуара, а к другому присоединялся металлический капилляр, для того чтобы можно было удалять раствор из резервуара, не возмущая при этом раствора ниже. Нижний резервуар также снабжался капилляром для удаления оставшегося раствора.

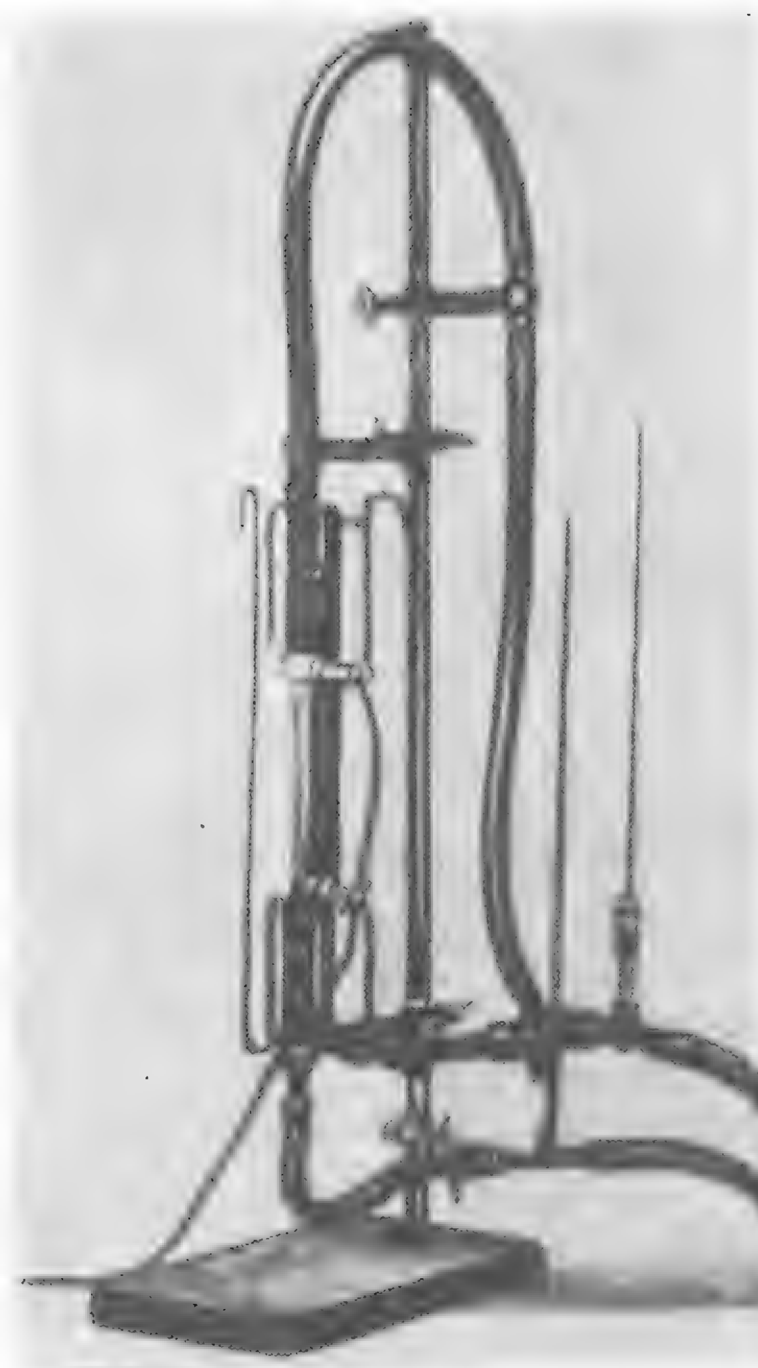


Рис. 5. Цилиндрическая термодиффузионная разделительная колонка.

а) Время разделения

Зависимость разделения от времени дается выражениями (28а), (28б). Согласно (29), характерное время зависит от градиента температуры, характеристик раствора и размеров колонки, включая объем резервуаров. Коршинг и Виртц [24] всесторонне исследовали влияние этих переменных и показали, что их опыты согласуются с опытами Дебая [26] в отношении действия их прибора.

Были проделаны опыты для определения приблизительного времени, необходимого для достижения стационарного состояния в колонках, использовавшихся в настоящем исследовании. Колонки наполнялись раствором полимера, устанавливался градиент температуры, и растворы из верхних резервуаров исследовались по истечении разных промежутков времени. С этой целью удалялось 5 см^3 раствора, измерялось его течение через вискозиметр Оствальда, а затем он возвращался обратно. На рис. 6 в полулогарифмическом масштабе построен график зависимости этих времен перетекания, отнесенных к соответствующему времени растворителя как функции времени эксперимента. Изучался раствор полистирола (средний молекулярный вес 410 000) в толуоле с начальной вязкостью, в 2 раза превышающей таковую растворителя. Концентрация составляла 0.5 %; градиент температуры был равен $\theta = 537$ °С на 1 см; он измерялся термопарами на теплой и холодной трубках. Объем каждого резервуара был около 50 см^3. Эта колонка получилась «медленной», но очень эффективной. Форма кривой является типичной для всех прочих опытов, за тем исключением, что большинство колонок было сконструировано менее эффективными и тем самым более быстрыми и процесс почти завершался по истечении 2 или 3 ч.

б) Зависимость отношений концентраций в колонке

Формулы (27) и (42) показывают, что эффективность колонки зависит от ее высоты h и четвертой степени расстояния $2a$ между трубками. Были проделаны опыты, которые помогли подтвердить эти выражения. Были построены три прибора: два — чтобы определить зависимость от h, а третий — чтобы обнаружить влияние изменения a. Исследовались два типа растворов: раствор малых молекул — нафталина в ксилоле — и раствор полистирола с молекулярным весом 410 000 в толуоле. Табл. 1 содержит результаты, относящиеся к нафталину. Разность температур была во всех случаях около 50 °С и поддерживалась до тех пор, пока концентрация в верхнем резервуаре не становилась практически постоянной. Концентрация измерялась по коэффициенту преломления прибором, построенным П. П. Дебаем [47]. Данные третьего и четвертого столбцов позволяют сравнить измеренное отношение концентраций нафталина в верхнем и нижнем резервуарах с расчетным, полученным для среднего значения максимальной высоты частицы H = 880 см при ширине щели 1 мм. Пятый столбец показывает значения H, полученные по формуле (42) из наблюдавшихся значений отношений концентраций.

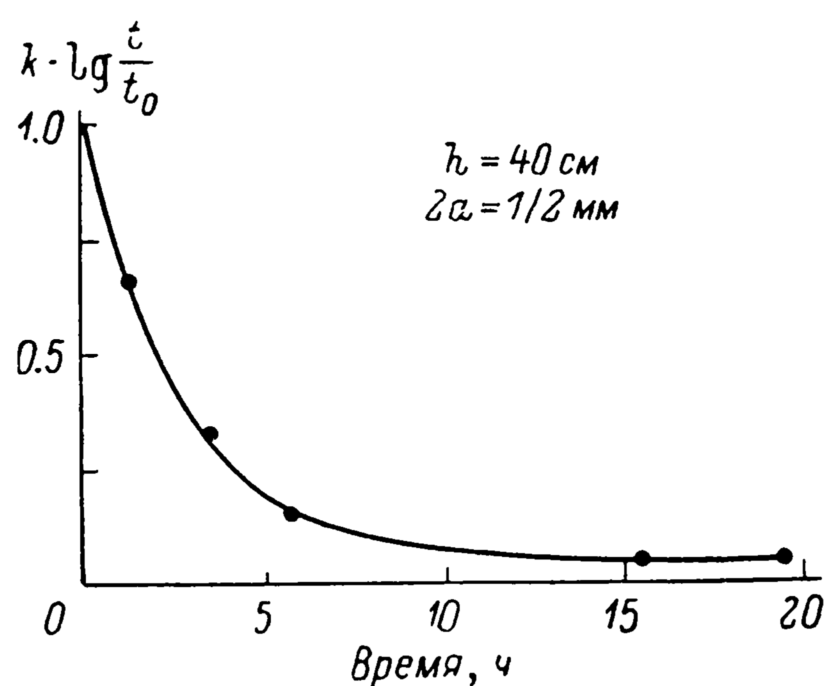


Рис. 6. Изменение вязкости со временем.

В табл. 2 приведены данные того же типа для раствора полистирола, имеющего молекулярный вес 410 000, в толуоле, с тем отличием, что вычисленные значения были получены по формуле (27). Вязкость первоначального раствора составляла 1.59 вязкости растворителя.

Таблица 1

Термодиффузия нафталина в ксилоле

h, см	$2a$, мм	n_T/n_B	n_T/n_B расчетное	H экспериментальное, см
40	1	0.93	0.94	722
20	1	0.97	0.97	861
15	0.5	0.74	0.70	65

Опять-таки обращает внимание огромное увеличение эффективности при переходе от $2a$ = 1 мм к $2a$ = 0.5 мм. Величины в четвертом столбце вычислены со средним значением H = 570 см для ширины щели 1 мм. Значения максимальной высоты частицы H в последнем столбце были

вычислены с помощью формулы (27) по наблюдаемым отношениям концентраций.

Эти опыты подтверждают, что высокомолекулярные полимеры, так же как и малые молекулы, подвержены термодиффузии. Теория предсказывает, что эффективность колонки повышается вдвое при увеличении ее длины в 2 раза и в 16 раз при уменьшении вдвое ширины области между

Таблица 2

Термодиффузия полистирола в толуоле

h, см	$2a$, мм	n_T/n_B	n_T/n_B расчетное	H экспериментальное, см
40	1	0.90	0.93	417
20	1	0.96	0.97	500
15	0.5	0.70	0.58	49

пластинами. Хотя точность опытов невелика, они указывают на существование такой зависимости от параметров колонки. Показано, в частности, что особенно сильно влияют на термодиффузию изменения ширины щели.

в) Зависимость термодиффузии от молекулярного веса

Поскольку ни одна из существующих теорий термодиффузии не может предсказать ее зависимость от молекулярного веса в жидком растворе, эта задача чисто экспериментальная. В толуоле растворялись три образца полистирола с молекулярным весом[1] 69 000, 450 000 и 1 050 000. Их концентрации, равные 2.9, 0.45 и 0.10 %, выбирались такими, что все они имели примерно одинаковые относительные времена протекания t/t_0 в вискозиметре. Растворы помещались в колонку высотой 15 см с шириной щели $h = 0.5$ мм. В течение 12—13 ч в ней поддерживался градиент температуры 960 °С на 1 см. Он оценивался по скорости течения потока охлаждающей воды, возрастанию ее температуры и теплопроводностям. В конце этого промежутка времени концентрации растворов в верхнем и нижнем резервуарах измерялись по коэффициенту преломления. В табл. 3 приведены значения отношений концентраций, определенных на опыте. В четвертом столбце даны средние значения максимальной высоты частиц H, вычисленные по формуле (27) для предельного случая $D_1 \gg D_0$. В пятом столбце приведены значения H, вычисленные по формуле (42) для предельного случая $D_1 \ll D_0$.

В таблице даны приближенные значения D_1. Они были получены с помощью физических постоянных бензола при 50 °С. Использованное значение вязкости в 2 раза превышало вязкость бензола. Эти данные показывают, что с увеличением молекулярного веса термодиффузия возра-

[1] Все упомянутые молекулярные веса — это средневзвешенные молекулярные веса, определенные Дж. Р. Мак-Картни методом рассеяния света [48].

стает. Фактическое возрастание несколько выше показанного — из-за медленной деполяризации в условиях опыта полимеров с наибольшим молекулярным весом. Было установлено, что, если брать меньшие градиенты температуры и ожидать установления стационарного состояния дольше, деполяризацию можно замедлить по сравнению со скоростью термодиффузионного процесса. Эта процедура приводит к еще меньшему

Таблица 3

Термодиффузия полистирола различного молекулярного веса в толуоле

Средневзвешенный молекулярный вес	t/t_0 начальное	n_T/n_B	H по формуле (27), см	H по формуле (42), см	$D_1 \cdot 10^7$
69 000	2.15	0.70	52	58	0.40
6 900	1.96	0.72			
450 000	2.07	0.59	38	39	0.54
450 000	2.04	0.62			
450 000	2.07	0.61			
450 000	2.07	0.59			
1 050 000	2.21	0.37	24	20	0.86

значению $n_T/n_B = 0.22$. Прочие полимеры в условиях опыта либо вовсе не обнаружили деполяризации, либо обнаружили ее в малой мере. Хотя точные измерения D_0 для полимеров отсутствуют, нужно ожидать, что для молекулярного веса 58 000 D_0 не будет больше $1 \cdot 10^{-7}$. Значения D_1 таковы, что этот коэффициент приблизительно равен или же больше температурного градиента D_0.

г) Фракционирование полимеров методом термодиффузии

Образцы полимеров, исследовавшихся в предыдущем разделе, не были фракционированы и потому состояли из молекул, имеющих некоторое распределение по молекулярным весам. Опыты с колонкой не вызывали фракционирования по молекулярному весу совсем или же вызывали его в очень малой степени.

Была построена колонка с шириной щели $2a = 0.5$ мм и высотой $h = 40$ см. Поскольку у полимера со средним молекулярным весом 450 000 при $2a = 0.5$ мм максимальная высота частицы $H = 38$ см, следовало ожидать, что в таком приборе он будет фракционироваться. В прибор залили раствор полимера в толуоле с вязкостью в 2 раза большей, чем у растворителя, и установили градиент температуры. На рис. 6 показана зависимость от времени вязкости раствора в верхнем резервуаре. В конце опыта раствор из этого резервуара удалялся. Затем в цилиндрическое промежуточное пространство между трубками погружались стеклянные капилляры и с их помощью брались пробы раствора на высоте 10, 20, 30

и 40 см. Остаток раствора удалялся из нижнего резервуара. Концентрация раствора в верхнем резервуаре была такой маленькой, что ее не удавалось точно измерить по коэффициенту преломления. Здесь, очевидно, нужно было применить другой, более чувствительный метод.

Чтобы получить кривые поглощения растворов трех полистиролов в толуоле, использовался кварцевый спектрометр Бекмана. При каждой

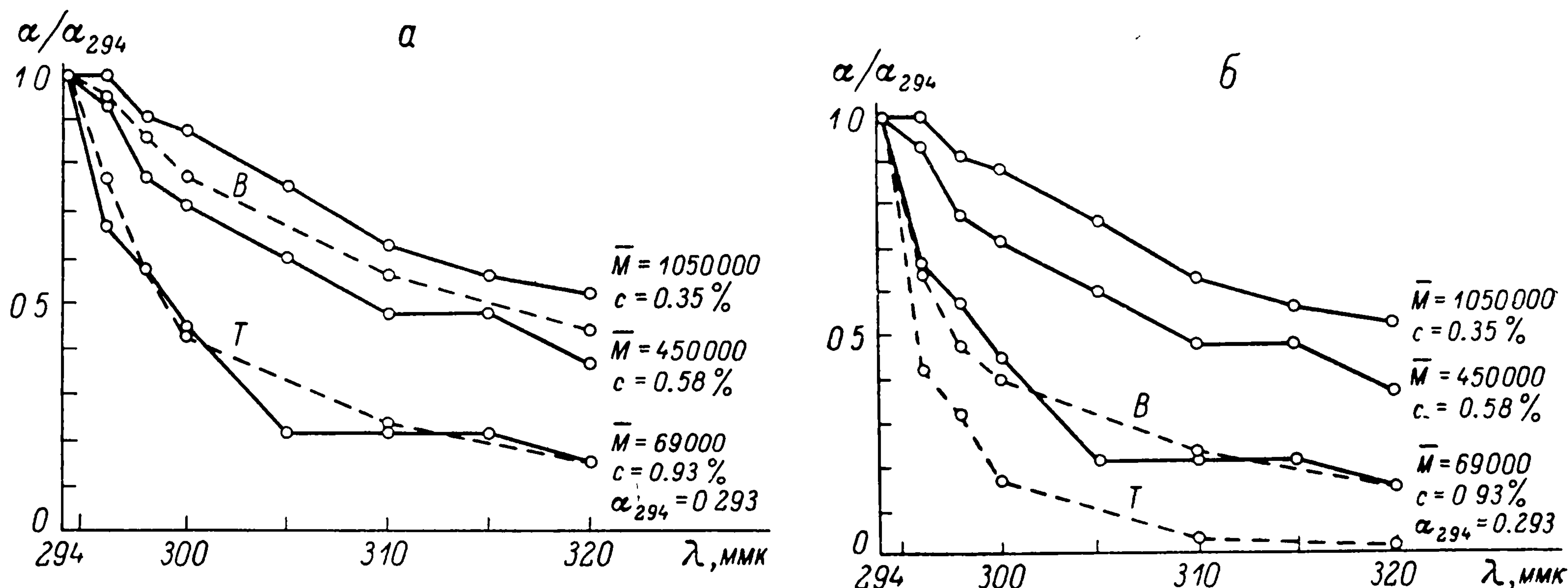


Рис. 7. Фракционирование полистирола.

длине волны оптическая плотность толуола принималась за нуль. Коэффициент поглощения α определялся по формуле

$$I/I_0 = e^{-\alpha d},$$

где I_0 и I — интенсивности падающего и прошедшего света, а d — расстояние, которое проходит свет в растворе. Это расстояние в нашей соответствующим образом подобранной кварцевой ячейке равнялось 1 см.

Поскольку было обнаружено, что закон Бера справедлив для каждого полимера при использованных длинах волн в узких пределах, кривые зависимости α от λ можно было нормировать при 294 ммк. Если это сделать, то, как видно из рис. 7 (сплошные линии), между формами кривых имеются различия. Чем выше молекулярный вес, тем площе кривая. Концентрации полимера с молекулярным весом 60 000, при которой производились измерения, и концентрации других растворов, которые они должны были бы иметь при 294 ммк, чтобы все коэффициенты поглощения были бы одинаковыми, указаны на рис. 7 под значениями молекулярных весов.

Три сплошные кривые образуют масштаб, с помощью которого можно сравнивать данные по поглощению для растворов из верхнего и нижнего резервуаров колонки. Если фракционирование имеет место, нужно ожидать, что данные для нижнего резервуара больше похожи на данные для первоначального раствора, чем данные для верхнего резервуара, поскольку на долю нижнего приходится более половины полного раствора. На рис. 7, *а* приведены результаты (штриховая кривая) для полистирола с молекуляр-

ным весом 450 000, а на рис. 7, *б* — для полистирола с молекулярным весом 60 000.

Исследовалась такая спектральная область, где специфическое влияние молекулярного веса имеет место при длинноволновом крае полосы сильного поглощения. Если произвести сравнение данных в этом масштабе, очевидно, что некоторое фракционирование имеет место.

У нас нет убедительного объяснения, почему эти кривые поглощения обнаруживают такое различие. Повторная очистка полимеров методом осаждения из метанола слегка изменяет кривые, но, видимо, не устраняет различия. Пока удовлетворительного объяснения не найдено, масштаб должен оставаться эмпирическим.

Таблица 4

Изменение собственной вязкости в зависимости от среднего расстояния от верха колонки

$\bar{d}$ см	[η]	$\bar{d}$, см	[η]
5	0.50	25	1.62
15	0.92	35	1.60

Измерялись собственные вязкости [η] проб, взятых из колонки на разных уровнях с помощью капилляров. Здесь собственная вязкость [η] определяется как

$$\ln\frac{t}{t_0} = [\eta]c - Bc^2,$$

где t и t_0 — времена протекания раствора и растворителя в вискозиметре, c — концентрация в граммах на 100 см^3, а B — константа для данного полимера и растворителя. Концентрации измерялись взвешиванием после испарения в вакуумной печи. В табл. 4 приведены значения [η] для средних расстояний $\bar{d}$ от верха колонки, из которой брались пробы. Значение [η] для первоначального раствора равнялось 1.53. Поскольку собственные вязкости возрастают с молекулярным весом, эти данные подтверждают картину явления (рис. 3) и установленную выше зависимость термодиффузии от молекулярного веса. Тогда становится ясно, что этим методом можно фракционировать полимеры, получая образцы с разными значениями собственной вязкости. Термодиффузия может оказаться полезной также для нахождения распределения по молекулярным весам.

д) Зависимость термодиффузии от концентрации

Согласно соотношению (20), максимальная высота частицы должна при прочих постоянных условиях убывать и данная термодиффузионная колонка — становиться более эффективной по мере возрастания вязкости раствора. У растворов высокомолекулярных полимеров вязкость гораздо

выше, чем у растворителя, однако следует ожидать, что коэффициент теплового расширения и плотность у них меняются мало, по крайней мере для разбавленных растворов. Если это так, H можно представить в виде

$$H = k/D_1 n.$$

Зная вязкость раствора и определяя экспериментально значение H, можно найти зависимость постоянной термодиффузии D_1 от вязкости и, следовательно, от концентрации.

В прошлом была проделана большая экспериментальная работа, чтобы найти зависимость D_1 от температуры для обычных соединений [7, 12, 13]. Результаты получились несколько противоречивыми, но они показали, что в огромном большинстве случаев D_1 не является истинной постоянной. Отклонения от постоянства, по-видимому, зависят от рода вещества и растворителя.

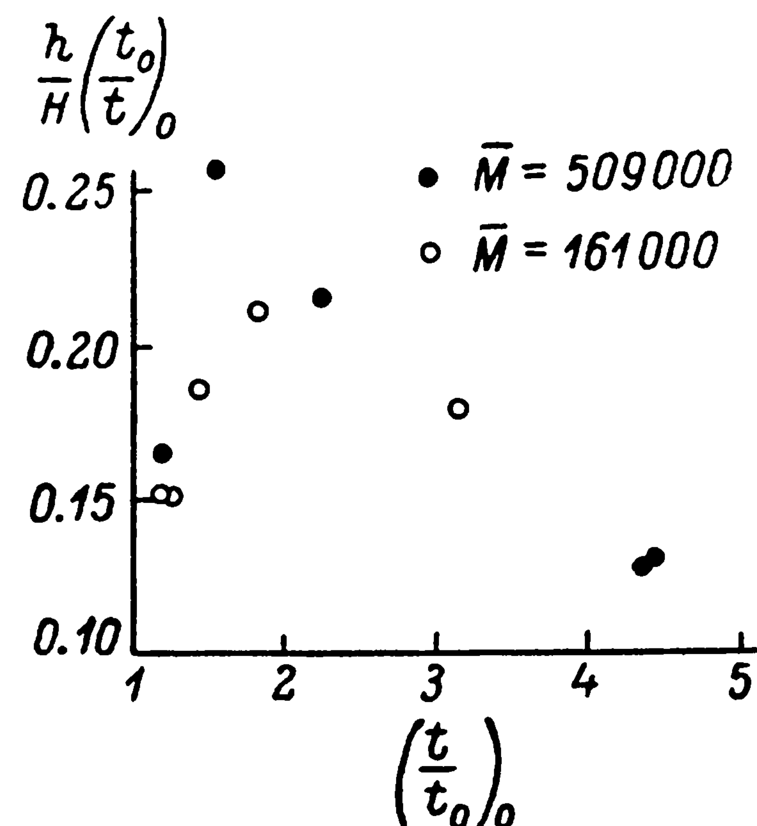


Рис. 8. Термодиффузия как функция вязкости.

Чтобы определить зависимость от вязкости для растворов полимеров разного молекулярного веса, образец стирола [2] был фракционирован в несколько групп, отличающихся молекулярным весом, методом осаждения из метанола. Из них были выбраны две (161 000 и 509 000) для приготовления растворов толуола различной вязкости. Растворы помещались в колонку с $h = 15$ см и $2a = 0.5$ мм, и в ней устанавливался градиент температуры около 960 °С на 1 см. Он поддерживался около 48 ч — чтобы обеспечить установление стационарного состояния. В конце этого промежутка времени отбирались пробы из верхнего и нижнего резервуаров и их концентрации измерялись по вязкости. На рис. 8 показаны экспериментально определенные значения величины h/H (формула (27)), умноженные на обратные относительные времена протекания в вискозиметре, в зависимости от этих относительных времен. Тогда ординаты можно считать пропорциональными постоянной термодиффузии D_1. Видно, что для полимеров D_1 непостоянно: при более высоких концентрациях может иметь место даже некоторая инверсия зависимости от молекулярного веса. Далее, существует, видимо, оптимальное значение вязкости для фракционирования методом термодиффузии. Вряд ли уменьшение D_1 как для больших, так и для малых значений вязкости связано с недостаточным для достижения стационарного состояния временем опыта, поскольку вязкость раствора в верхнем резервуаре всегда была постоянной с точностью до процента более чем за 4 ч до конца опыта. Поскольку вся процедура, описанная в настоящем разделе, довольно груба, была сде-

[2] Полистирол с молекулярным весом 410 000, полученный от «Dow chemical company».

лана проверка воспроизводимости экспериментальных данных. Результат получился удовлетворительным, как можно судить по двойным точкам на рис. 8.

е) Разделение других органических соединений

Работа авторов с растворами полимеров в ксилоле вызвала значительный интерес. Оказалось, что при измерении концентрации по коэффициенту преломления получалась заметная ошибка, если образцы подвергались термодиффузии. Поскольку использовавшийся ксилол представлял собой смесь изомеров, возникло подозрение, что они тоже разделялись.

Таблица 5

Термодиффузия различных органических веществ

№ смеси	Соединения	Начальный объем, %	Конечный объем, % (верхний резервуар)
1	*m*-Ксилол	80	85
	o-Ксилол	20	15
2	*p*-Ксилол	20	27.5
	o-Ксилол	80	72.5
3	Толуол	90	100
	Хлорбензол	10	0
4	Гептан	20	36
	Толуол	80	64
5	*н*-Гептан	80	100
	Триптан	20	0
6	*н*-Гептан	75	91.5
	Изооктан	25	8 5
7	Бензол	25	26
	Циклогексан	75	74

В результате д-р А. Л. Джонс проделал некоторые предварительные опыты с этими изомерами и другими соединениями. Использовавшаяся колонка имела высоту $h = 40$ см и ширину щели $2a = 0.5$ мм. Градиент температуры был около 900 °C на 1 см. Соединения выбирались таким образом, чтобы можно было проследить влияние формы молекул и молекулярного веса на разделение. Когда это было возможно, концентрация определялась по коэффициенту преломления. Результаты приводятся в табл. 5. Некоторые из них были проверены в опытах по измерению вязкости. Ранее было осуществлено отделение воды от алкоголя даже в постоянно кипящей смеси.

Опыты со смесями № 1, 2 и 5 показывают, что в определении термодиффузионных свойств соединения существенную роль играет форма молекул. Пожалуй, самый поразительный пример — это смесь № 5. Молекулярные веса здесь в точности одинаковы, и все различие — между ветвящейся и прямой цепями. Эксперимент со смесью № 3 дает некоторые указания относительно зависимости от молекулярного веса молекул

в известной мере похожей формы. Эти предварительные результаты показывают, что термодиффузию можно применять для очистки органических жидкостей и разделения изомеров. При более тщательном исследовании нужно уделить внимание зависимости разделения от относительных концентраций.

ж) Колонка иной конструкции

Изготовление описанных выше колонок связано с некоторыми механическими трудностями. При таких узких щелях между трубками ($2a$) сами они должны быть изготовлены с большой точностью, что предъявляет высокие требования к механической обработке при их изготовлении. В попытках преодолеть эти трудности была сконструирована колонка другого типа.

Для данной молекулы эффективность колонки зависит от отношения двух скоростей: скорости в вертикальном направлении, обусловленной термоциркуляцией, и скорости в горизонтальном направлении, обусловленной термодиффузией. Если первая возрастает по сравнению со второй, то поступающей в колонку молекуле растворенного вещества потребуется больше времени, чтобы достигнуть нисходящего потока, и колонка будет более эффективной. Этого можно достигнуть, наполнив цилиндрическое пространство между теплой и холодной трубками материалом, подавляющим термоциркуляцию, но не меняющим существенно скорости термодиффузии.

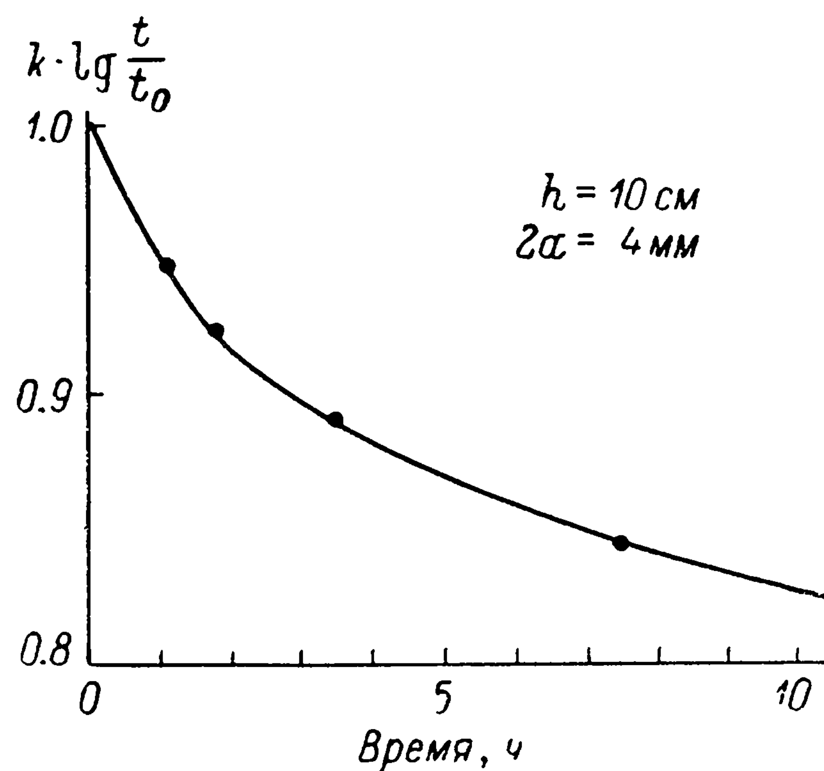


Рис. 9. Изменение концентрации со временем.

С этой целью была изготовлена колонка высотой $h = 10$ см с шириной щели $2a = 4$ мм и того же самого общего вида, как описанные выше. Такая колонка была бы примерно в 16 000 раз менее эффективной, чем колонка с $h = 40$ см и $2a = 0.5$ мм, и давала бы исключительно малое и неизмеримое уменьшение концентрации в верхнем резервуаре для полистирола с молекулярным весом 450 000. В данном случае, однако, эффект возрастал, когда пространство между трубками заполнялось стеклянной ватой. Колонка заполнялась раствором полистирола в толуоле и устанавливался градиент температуры. Через определенные промежутки времени из верхнего резервуара забирались пробы объемом 5 см^3, время их протекания измерялось вискозиметром Оствальда, а затем они возвращались обратно. На рис. 9 показана зависимость от времени концентрации ($k \lg (t/t_0)$) в верхнем резервуаре. Ясно, что можно замедлить вертикальный поток, не оказывая при этом заметного действия на горизонтальную термодиффузию, и в данном устройстве большее пространство

между трубками является допустимым. Следует ожидать, что, выбирая подходящим образом наполнитель, можно сделать колонку сколь угодно эффективной.

V. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены история и молекулярная интерпретация явления термодиффузии в терминах броуновского движения частиц. Описана термодиффузионная колонка, основанная на термодиффузионном принципе Клузиуса и приспособленная для жидкостей. Построена ее теория. Она применяется главным образом к растворам полимеров, причем показано, что для них термодиффузионный эффект велик. Зависимость термодиффузионного разделения от молекулярного веса полимера предполагает использование этого явления в новом устройстве для фракционирования. Опыты со смесями низкомолекулярных веществ указывают, что тот же метод можно применить для очистки органических соединений и разделения изомеров. Новая конструкция колонки показывает, что ее эффективность можно повысить, замедляя циркуляцию, для случая, рассмотренного в данной статье, — с помощью подходящего наполнителя. Настоящая публикация представляет собой сжатое изложение ряда отчетов, представленных руководству «Office of rubber reserve reconstruction finance corporation», которая осуществляла поддержку настоящей работы в связи с правительственной программой по созданию искусственной резины.

Литература

1. *Ludwig C.*, Sitzungsber. Akad. Wiss Wien, 1856, **20**, 539.
2. *Soret Ch.*, Arch. Sci. phys. Nat., Genève, 1879, **3**, 48; Ann. Chim. Phys., 1881, **22**, 293.
3. *Arrhenius S.*, Öfversigt Vetensk. Akad Förh., 1891, **51**, 61; Ztschr. phys. Chem., 1898, **26**, 187.
4. *Wereide T.*, Ann. physique, 1914, **2**, 55, 67.
5. *Abegg R.*, Ztschr. phys. Chem., 1898, **26**, 161.
6. *Scarpa O.*. Atti Acad. Lincei, R. C. Cl. Sci., 1908, **171**, 362.
7. *Eilert A.*, Ztschr. anorg. Chem., 1914, **88**, 1.
8. *Wessels H.*, Ztschr. phys. Chem., 1914, **87**, 215.
9. *Bowen N. L.*, J. Geol., 1921, **29**, 295.
10. *Benedicks C.*, Trans. Amer. Inst. Mining Met. Eng., 1925, **71**, 597.
11. *Hanson D.*, *Rosenhain W.*, Bull. Inst. Mining Met., 1926, 259; Trans. Inst. Mining Met., 1926, **35**, 301; J. Inst. Metals, 1927, **37**, 241.
12. *Chipman J.*, J. Amer. Chem. Soc., 1926, **48**, 2577.
13. *Bruins H. R.*, Ztschr. phys. Chem., 1927, **130**, 601.
14. *Tanner C. C.*, Trans. Faraday Soc., 1927, **23**, 75.
15. *Chapman S.*, Phil. Trans., 1916, **217A**, 115.
16. *Ibbs T. L.*, Physika, 1937, **4**, 1133.
17. *Fleischmann H.*, *Jensen H.*, Ergeb. exakt. Naturwiss., 1942, **20**, 121.
18. *Enskog D.*, Phys. Ztschr., 1911, **12**, 56, 533; Doctor's thesis. Upsala, 1917 (Almquist and Wiksels).
19. *Enskog D.*, Arkiv. Mat. Astron. Fysik, 1921, **16**, N 16, 1.
20. *Chapman S.*, Phil. Mag., 1919, **38**, 182.
21. *Mulliken R. S.*, J. Amer. Chem. Soc., 1922, **44**, 1033.
22. *Klusius K.*, *Dickel G.*, Naturwissenschaften, 1938, **26**, 546.
23. *Brewer A. K.*, *Bramley A.*, Phys. Rev., 1939, **55**, 590.
24. *Korsching H.*, *Wirtz K.*, Naturwissenschaften, 1939, **27**, 110, 367.

25. *Wirtz K.*, Naturwissenschaften, 1939, **27**, 369.
26. *Debye P.*, Ann. Physik, 1939, **36**, 284.
27. *Riehl N.*, Ztschr. Electrochem., 1943, **49**, 306.
28. *Wirtz K.*, Naturwissenschaften, 1943, **31**, 416.
29. *Groot S. R. de* L'effet Soret. Amsterdam: N. V. Noord-Hollandsche Uitgevers Maatschappij, 1943.
30. *Eastman E. D.*, J. Amer. Chem. Soc., 1926, **48**, 1842; 1927, **49**, 794; 1928, **50**, 283, 292.
31. *Wagner C.*, Ann. Physik, 1929, **3**, 629; 1930, **6**, 370.
32. *Van't Hoff J. H.*, Ztschr. phys. Chem., 1887, **1**, 481.
33. *Nernst W.*, Ztschr. phys. Chem., 1889, **4**, 129.
34. *Duane W.*, Ann. Physik, 1914, **2** (9), 67.
35. *Hartley G. S.*, Trans. Faraday Soc., 1931, **27**, 1.
36. *Wereide Th.*, Ann. physique, 1914, **2**, 67.
37. *Chapman S.*, Proc. Roy. Soc. (London), 1928, **A119**, 34, 55; Phil. Mag., 1928, **5**, 630; 1929, **7**, 1.
38. *Porter A. W.*, Trans. Faraday Soc., 1927, **23**, 314.
39. *Gillespie L. J.*, J. Chem. Phys., 1939, **7**, 438, 530.
40. *Westhaver J. W.*, *Brewer A. K.*, J. Chem. Phys., 1940, **8**, 314.
41. *Fürth R.*, Proc. Roy. Soc. (London), 1942, **A179**, 461.
42. *Wirtz K.*, *Highby J. W.*, Phys. Ztschr., 1943, **44**, 369.
43. *Einstein A.*, Ann. Physik, 1905, **17**, 4, 549.
44. *Furry W. H.*, *Jones R. C.*, *Onsager L.*, Phys. Rev., 1939, **55**, 1083.
45. *Furry W. H.*, *Jones R. C.*, Phys. Rev., 1946, **69**, 459.
46. *Nielson L. E.*, *Kirkwood J. G.*, J. Amer. Chem. Soc., 1946, **68**, 181.
47. *Debye P. P.*, J. Appl. Phys., 1946, **17**, 392.
48. *Debye P.*, J. Appl. Phys., 1944, **15**, 338.

Статья 6

ВНУТРЕННЯЯ ВЯЗКОСТЬ, ДИФФУЗИЯ И СКОРОСТЬ СЕДИМЕНТАЦИИ[a] ПОЛИМЕРОВ В РАСТВОРЕ

(*Совместно с А. М. Бюхе*)

Поступила в редакцию
2 марта 1948 г.

Вычисляются внутренняя вязкость, диффузия и скорость седиментации полимеров в растворе посредством обобщения теории Эйнштейна для непроницаемых сфер. Молекула полимера, образующая клубок, заменяется эквивалентной сферой, которая препятствует течению жидкости через свою внутреннюю часть только в некоторой мере, которая зависит от средней пространственной плотности полимерной молекулы в растворе. Степень экранирования потока жидкости, возникающая таким путем, определяет показатель в обычном экспоненциальном соотношении между внутренней вязкостью, диффузией, или скоростью седиментации, и молекулярным весом. Показано, что это соотношение имеет смысл только интерполяционной формулы. Показано, как по экспериментальным данным по вязкости можно определить размеры молекулярного клубка, и эти размеры сравниваются с теми, которые получены из интерференционных опытов. Подчеркивается то обстоятельство, что соотношение между внутренней вязкостью и молекулярным весом является не вполне прямым и существенно зависит от типа рассматриваемой полимерной молекулы. В большинстве случаев молекулы полимеров оказываются определенно более жесткими и потому занимают в растворе большее место, чем можно было бы ожидать на основании модели со свободным вращением вокруг связей.

В предыдущей статье Кирквуд и Райзман[6] ссылаются на теоретические расчеты внутренней вязкости, проделанные Дебаем, и аналогичные расчеты Бюхе, касающиеся диффузии и седиментации. Поскольку эти статьи не очень доступны,[1] представляется полезным, чтобы облегчить сравнение различных подходов, изложить здесь основные этапы теоретического подхода, разработанного одним из авторов настоящей статьи.[2]

Если пренебречь взаимодействием шариков на нитке бус, которая рассматривается вместо линейной молекулы с более или менее свободным вращением, внутренняя вязкость представляется следующим выражением:

$$[\eta] = \frac{1}{36} \frac{f/\eta}{m} R^2. \quad (1)$$

Здесь $[\eta]$ — внутренняя вязкость, в см^3/г (что численно в 100 раз больше значения, выраженного в обычных единицах), f — коэффициент трения одного шарика, определенный таким образом, что для движения отдельного шарика в жидкости со скоростью v нужно приложить силу fv, η — вязкость растворителя, m — масса одного шарика, R^2 — средний квадрат расстояния между двумя концами цепи. Поскольку R^2 пропорционально степени полимеризации, это соотношение подтверждает правило Штаудингера.

I

Очевидно, предположение о том, что можно пренебречь взаимодействием, принять нельзя. На самом деле каждый отдельный шарик будет двигаться в поле скоростей, которое отклоняется от первоначального, невозмущенного поля из-за наложения возмущений, созданных всеми прочими шариками. Эта ситуация напоминает случай, когда диэлектрическая среда помещается в электрическое поле. При этом в данной точке диэлектрика поле искажается возмущениями, обусловленными поляризацией всех прочих частей среды. Пытаясь формулировать эту идею так, чтобы учесть существенные черты явления и в то же время свести до минимума математические усложнения, Дебай приходит к следующей схеме.

Рассмотрим однородную несжимаемую жидкость с вязкостью η. Скорость $\mathbf{v}$ в ней можно определить из следующих фундаментальных уравнений:

$$\eta \operatorname{rot} \operatorname{rot} \mathbf{v} + \operatorname{grad} p = 0, \quad \operatorname{div} \mathbf{v} = 0, \quad (2)$$

[1] Теория вязкости была предметом доклада для «Office of rubber reserve», представленного на совещании в Чикаго 31 октября и 1 ноября 1946 г. Последующий доклад Бюхе рассматривал седиментацию и диффузию. Статья с результатами, относящимися как к внутренней вязкости, так и к диффузии и седиментации, была представлена на секции 11 Одиннадцатого международного совещания по чистой и прикладной химии (Лондон, 17—24 июля 1947 г.). Эта статья еще не вышла из печати. Опубликованы две короткие заметки: одна — в «Phys. Rev.», **71**, 486, 1947, другая — в январско-апрельском выпуске «Record of Chemical Physics».

[2] Расчеты, использовавшие те же самые идеи, были проделаны независимо Бринкманом [1]. Результаты Бринкмана совпадают с нашими.

где p обозначает давление. Это первое уравнение просто выражает утверждение, что существует равновесие между силой трения, действующей на элемент объема, и силой, обусловленной локальным изменением давления. Коль скоро, однако, части молекулы полимера расположены в рассматриваемом элементе объема, следует также принимать во внимание силу трения между шариками и жидкостью. Если обозначить через $\mathbf{v}_r$ относительную скорость жидкости относительно молекулы в рассматриваемой точке, среднее значение этой силы, действующее на элемент объема жидкости $d\tau$, будет

$$-\nu f \mathbf{v}_r \, d\tau,$$

где среднее число шариков в элементе объема $d\tau$ есть $\nu d\tau$. Прибавив эту силу к силе, уже учтенной в (2), мы приходим к новой системе уравнений, а именно:

$$\eta \operatorname{rot} \operatorname{rot} \mathbf{v} + \nu f \mathbf{v}_r + \operatorname{grad} p = 0, \quad \operatorname{div} \mathbf{v} = 0. \tag{3}$$

Из статистики молекулярной цепи мы знаем плотность шариков ν как функцию расстояния от центра тяжести молекулы. В качестве относительной скорости $\mathbf{v}_r$ мы можем подставить разность между фактической скоростью жидкости $\mathbf{v}$ и скоростью $\mathbf{v}_0$, отвечающей поступательному и вращательному движению молекулы. Таким образом, задача определения скорости жидкости везде — внутри и вовне пространства, занятого в среднем молекулой полимера, — теперь свелась к нахождению соответствующего решения системы уравнений (3). Разумеется, как только это распределение скоростей будет известно, можно будет найти добавочное тепло, обусловленное погруженной в жидкость молекулой полимера, и вычислить обычным образом внутреннюю вязкость.

Главный вопрос, который надо рассмотреть, прежде чем приступить к решению уравнений (3), это определение средней пространственной плотности шариков. Из рассмотрения статистики полимерной цепи мы находим, что эта плотность имеет максимум в центре тяжести молекулы полимера, а с ростом расстояния от него r монотонно спадает. Форма функции $F(r)$, описывающей распределение плотности, напоминает гауссову вероятностную кривую. На этой стадии я не считал оправданным решать нашу задачу, используя точное представление для плотности. Более чем вероятно, что существенные черты окончательного результата будут зависеть только в незначительных деталях от точной формы функции $F(r)$. Вместо этого я предлагаю взять в качестве картины среднего пространственного распределения молекулы полимера сферу радиуса R_s, в которой шарики распределены с постоянной плотностью ν, в то время как вне сферы $\nu = 0$. Если N — полное число шариков на нитке, то мы имеем внутри сферы

$$\nu = \frac{3}{4\pi} \frac{N}{R_s^3}. \tag{4}$$

При такой постановке задачи нам нужно найти решения уравнения (3) — одно для области вне сферы радиуса R_s, где $\nu = 0$, а другое для внутренности сферы, где ν равно постоянной величине (4). Постоянные, появляю-

щиеся в этих решениях, нужно подобрать таким образом, чтобы на больших расстояниях получилось первоначальное невозмущенное распределение скоростей. На поверхности сферы скорости, так же как и напряжения, должны совпадать.

Математический метод, приводящий к цели, есть обобщение метода Кирхгофа. Ранее его использовал Эйнштейн [2] для решения широко известной, но более простой задачи расчета влияния на общую вязкость некоторого числа погруженных в жидкость *непроницаемых* сфер.

Для начала угловую скорость молекулы как целого можно оставить неопределенной, а воспользоваться (как и в простейшем случае, когда взаимодействие не учитывалось) условием, что средний полный момент сил, действующих на молекулу, равен нулю. Тогда оказывается, что, как и прежде, угловая скорость равна половине градиента скорости жидкости.

Если принять такую постановку задачи, сразу видно, что, кроме числа шариков N, в задачу входят еще только две постоянные — каждая размерности длины. Первая — это, разумеется, радиус R_s эквивалентного сферического пространства, занятого в среднем молекулой полимера. Вторая — это длина L, определенная соотношением

$$1/L^2 = \nu\,(f/\eta), \tag{5}$$

где ν — плотность шариков (4). Я хотел бы назвать L *«длиной экранирования»* по следующей причине. Рассмотрим гораздо более простой случай жидкости, свободно текущей в направлении x со скоростью, имеющей градиент α в направлении z везде над плоскостью $z = 0$, в то время как под этой плоскостью течению препятствуют собравшиеся там шарики, распределенные с постоянной плотностью ν. Из уравнений (3) мы находим, что в этой последней части, т. е. в области отрицательных z, скорость v_x убывает экспоненциально и пропорционально $\exp(z/L)$. Таким образом, область отрицательных z заэкранирована скоплением шариков, а расстояние в этой области, на котором скорость убывает в e раз, и есть длина экранирования L. Насколько мне известно, такая же формулировка задачи, основанная на уравнениях (3), используется инженерами при описании потока воды через песок.

Преимущество, которое получается от использования приближения постоянной плотности шариков в нашей задаче о вращающейся сфере, состоит в том, что решения наших уравнений выражаются через элементарные функции. По чистой случайности фундаментальное уравнение, которому надо удовлетворить, принадлежит к тому же самому типу, как и то, которое описывает потенциал вокруг иона в сильном электролите.

Если далее опустить все математические детали, результирующее выражение для внутренней вязкости получается в следующем виде:

$$[\eta] = \frac{\Omega_s}{M}\,\varphi(\sigma), \quad \sigma = \frac{R_s}{L}. \tag{6}$$

Здесь $\Omega_s = (4\pi/3)\,R_s^3$ — это объем сферы, которую мы считаем эквивалентной молекуле полимера, M — ее фактическая масса, а $\varphi(\sigma)$ — функция

отношения $\sigma = R_s/L$, которое я хотел бы назвать коэффициентом экранирования.[3] Эта функция имеет следующий вид:

$$\varphi(\sigma) = \frac{5}{2}\,\frac{1+3/\sigma^2-(3/\sigma)\,\mathrm{cth}\,\sigma}{1+(10/\sigma^2)\,[1+3/\sigma^2-(3/\sigma)\,\mathrm{cth}\,\sigma]}\,. \tag{7}$$

Для малых значений коэффициента экранирования мы имеем

$$\varphi(\sigma) = (\sigma^2/10)\,[1-(2/35)\,\sigma^2+\cdots]. \tag{8}$$

Подставляя первое приближение для функции φ при малых σ в (6) и вспомнив определение ν и L (соотношения (5) и (4)), мы находим в пределе $\sigma = 0$:

$$[\eta] = \frac{1}{10}\,\frac{f}{\eta m}\,R_s^2. \tag{8'}$$

Это выражение следует сравнить с (1), полученным непосредственно (без использования приближения эквивалентной сферы с постоянной плотностью шариков) для случая бесконечно малого экранирующего эффекта. Если это сделать, то видно, что для получения совпадающих результатов нужно $R_s^2/10$ приравнять $R^2/36$. Это значит, что диаметр $2R_s$ нашего сферического объема следует взять равным $1.054R$. Таким образом, этот диаметр с высокой точностью эквивалентен R — квадратному корню из среднего квадрата расстояния между концами цепи.

Для больших значений коэффициента экранирования

$$\varphi(\sigma) = \frac{5}{2}(1-3/\sigma-\cdots) \tag{9}$$

и

$$[\eta] = \frac{5}{2}\,\frac{\Omega_s}{M} = \frac{5}{2}\,\frac{\Omega_s}{Nm}\,. \tag{9'}$$

Это и есть соотношение Эйнштейна для твердых непроницаемых сфер, как и должно быть.

Интересно отметить, что существенные черты, определяющие внутреннюю вязкость, не связаны непосредственно с молекулярным весом. Как видно из формулы (6), это, во-первых, удельный объем материала молекулы полимера, распределенный по пространству, в среднем занятому молекулой в жидкости, и, во-вторых, это коэффициент экранирования σ. Однако, если структура молекулы известна, обе эти величины можно связать со степенью полимеризации N (или молекулярным весом). Так, для линейных цепей мы знаем, что R или R_s пропорционально $N^{1/2}$. А тогда из формул (8′) и (9′) явствует, что в этом случае, в зависимости от коэффициента экранирования, можно обнаружить любую зависимость — от пропорциональности N до пропорциональности $N^{1/2}$. Однако если цепь не линейна, если, например, у молекулы много перекрестных связей, будет преобладать совсем другая зависимость от молекулярного веса.

---

[3] Внутренняя вязкость дается по-прежнему в кубических сантиметрах на грамм.

При таких обстоятельствах очень большие молекулярные веса могут сочетаться с относительно малыми внутренними вязкостями.

Осталось понять, как следует интерпретировать обычную формулу для внутренней вязкости, в которой фигурирует молекулярный вес с показателем между 1 и 1/2.

Если рассмотреть линейную цепь ($R_s \backsim N^{1/2}$) и построить по формуле (6) кривую зависимости внутренней вязкости от степени полимеризации, мы обнаружим, что вначале она пропорциональна N. Далее наклон кривой постепенно уменьшается с ростом N, до тех пор пока для очень больших N мы не получаем пропорциональность $N^{1/2}$. В любой точке этой кривой при данном значении $N = N_0$ мы можем аппроксимировать кривую ее касательной, т. е. представить ее линейной функцией

$$[\eta] = \alpha + \beta (N - N_0) \tag{10}$$

с двумя постоянными, α и β. Это обычная процедура. Но, конечно, эта процедура содержит в себе произвол, поскольку мы с самого начала произвольным образом решили воспользоваться линейной аппроксимацией. Точно так же мы можем решить, что вблизи $N = N_0$ мы хотим аппроксимировать кривую выражением вида

$$[\eta] = AN^{\varepsilon} \tag{10'}$$

с двумя постоянными, A и ε. Если взять логарифм от обеих частей (10′), мы видим, что смысл этой второй формы аппроксимации состоит в том, что строится кривая зависимости $\ln [\eta]$ от $\ln N$ и эта новая кривая аппроксимируется касательной к ней. По существу и с чисто математической точки зрения между этими двумя процедурами нет разницы. Однако в нашем специальном случае степенная аппроксимация (10′) имеет своеобразное преимущество. Мы знаем, что наша формула, так же как и любая другая формула, которую здесь можно предложить, дает $[\eta] = 0$ при $N = 0$. Приближение степенной функцией (10′) также автоматически удовлетворяет этому условию, в то время как линейное приближение (10) — нет. Таким образом, оказывается, что степенное приближение (10′) имеет три общих черты с точной кривой, в то время как линейное — только две. Нужно, следовательно, ожидать, что степенное приближение будет обычно не очень сильно отличаться от истинной кривой в широкой области значений N. Это фактически и наблюдается. Мы, таким образом, имеем дело со случаем, когда формула очень хорошо описывает экспериментальные данные, однако при этом было бы неправильно сделать вывод, что вид этой формулы имеет какое бы то ни было фундаментальное значение.

Из сказанного относительно смысла степенного приближения сразу следует, что *для линейной цепи*

$$\varepsilon = \frac{d \ln [\eta]}{d \ln N} = \frac{N}{[\eta]} \frac{d[\eta]}{dN} = \frac{1}{2} + \frac{1}{4} \frac{\sigma}{\varphi} \frac{d\varphi}{d\sigma}. \tag{11}$$

Каждому значению степени полимеризации N соответствует определенное значение показателя ε, которое можно вычислить по формуле (11) как функцию коэффициента экранирования σ. В табл. 1 приведены значения коэффициента экранирования σ, функции φ, называемой объемным фактором (по причинам, которые легко усмотреть из соотношения (6)), и показателя ε.

Чтобы проиллюстрировать пользу от этой таблицы, мы можем взять данные опытов Эварта (R. H. Ewart) по полистиролу в бензоле. Эварт

Таблица 1

Линейный полимер, $[\eta] = \frac{\Omega_s}{M}\varphi$

Коэффициент экранирования σ	Объемный фактор φ	Показатель степени ε	Коэффициент экранирования σ	Объемный фактор φ	Показатель степени ε
0	0	1.000	7	1.40	0.664
1	0.0947	0.973	8	1.52	0.642
2	0.327	0.910	9	1.62	0.625
3	0.600	0.839	10	1.70	0.611
4	0.857	0.778	15	1.96	0.569
5	1.07	0.731	20	2.10	0.549
6	1.25	0.693	∞	2.50	0.500

представляет свои результаты в виде следующей интерполяционной формулы:

$$[\eta] = 7.54 \cdot 10^{-3} (MW)^{0.783}, \tag{12}$$

где внутренняя вязкость измеряется в кубических сантиметрах на грамм, а MW обозначает, как это принято, молекулярный вес. Измерения охватывают область от $MW = 50\,000$ до $MW = 800\,000$. Средний молекулярный вес в этом интервале (среднее определялось по логарифмическому графику) есть $MW = 200\,000$. Мы будем считать, что показатель 0.783 в точности отвечает этому среднему молекулярному весу. Если полагать, что полистирол — линейный полимер, мы найдем путем интерполяции в табл. 1, что $\varepsilon = 0.783$ соответствует $\sigma = 3.92$ и $\varphi = 0.836$. В то же самое время соотношение Эварта (12) дает для $MW = 200\,000$ значение $[\eta] = 107$ см^3/г. Из (6) вытекает, что удельный объем вещества полимера внутри эквивалентной сферы есть $\Omega_s/M = 128$ см^3/г. Поскольку масса молекулы полимера известна, мы можем вычислить объем Ω_s и диаметр $2R_s$ этой сферы. Мы получаем $2R_s = 431$ Å. Если считать, что можно воспользоваться соотношением $2R_s = 1.054R$, справедливым для предельного случая $\sigma = 0$, мы заключаем, что среднеквадратичное расстояние между концами линейной молекулы полистирола с $MW = 200\,000$ в бензоле $R = 409$ Å, что в 3 раза больше соответствующего теоретического значения для цепи C—C с совершенно свободным вращением.

II

А. М. Бюхе применил те же самые рассуждения к задаче о диффузии и седиментации. Если молекулу полимера протягивать через жидкость со скоростью v, нужно приложить силу Fv. Коэффициент трения F —

Таблица 2

Линейный полимер, $F = 6\pi\eta R_s\psi$

Коэффициент экранирования σ	Объемный фактор ψ	Показатель степени ε	Коэффициент экранирования σ	Объемный фактор ψ	Показатель степени ε
0	0.000	1.000	5	0.770	0.574
1	0.176	0.899	8	0.858	0.544
2	0.432	0.752	10	0.890	0.532
3	0.600	0.661	∞	1.000	0.500
4	0.701	0.610			

существенная величина в опытах по седиментации; коэффициент диффузии связан с ней соотношением Эйнштейна

$$D = kT/F. \tag{13}$$

Для коэффициента трения F Бюхе получает следующее выражение:

$$F = 6\pi\eta R_s\psi(\sigma), \tag{14}$$

где ψ — опять функция коэффициента экранирования σ, аналогичная φ. Она имеет вид

$$\psi(\sigma) = \frac{1 - (1/\sigma)\,\mathrm{th}\,\sigma}{1 + (3/2\sigma^2)\,[1 - (1/\sigma)\,\mathrm{th}\,\sigma]}. \tag{15}$$

Для малых σ

$$\psi = \frac{2}{9}\sigma^2\left(1 - \frac{4}{15}\sigma^2 + \cdots\right), \tag{16}$$

что в пределе $\sigma = 0$ дает

$$F = Nf, \tag{16'}$$

если вспомнить определение (5) длины экранирования L. В точности такое выражение и следует ожидать, поскольку, если пренебречь всем взаимодействием, сила, действующая на N шариков, в N раз больше силы, действующей на один шарик.

Для больших σ мы имеем

$$\psi(\sigma) = 1 - \frac{1}{\sigma}, \tag{17}$$

что дает формулу Стокса

$$F = 6\pi\eta R_s. \tag{17'}$$

Как и в случае внутренней вязкости, коэффициент трения F можно представить в ограниченном интервале молекулярных весов формулой типа

$$F = AN^{\varepsilon}.$$

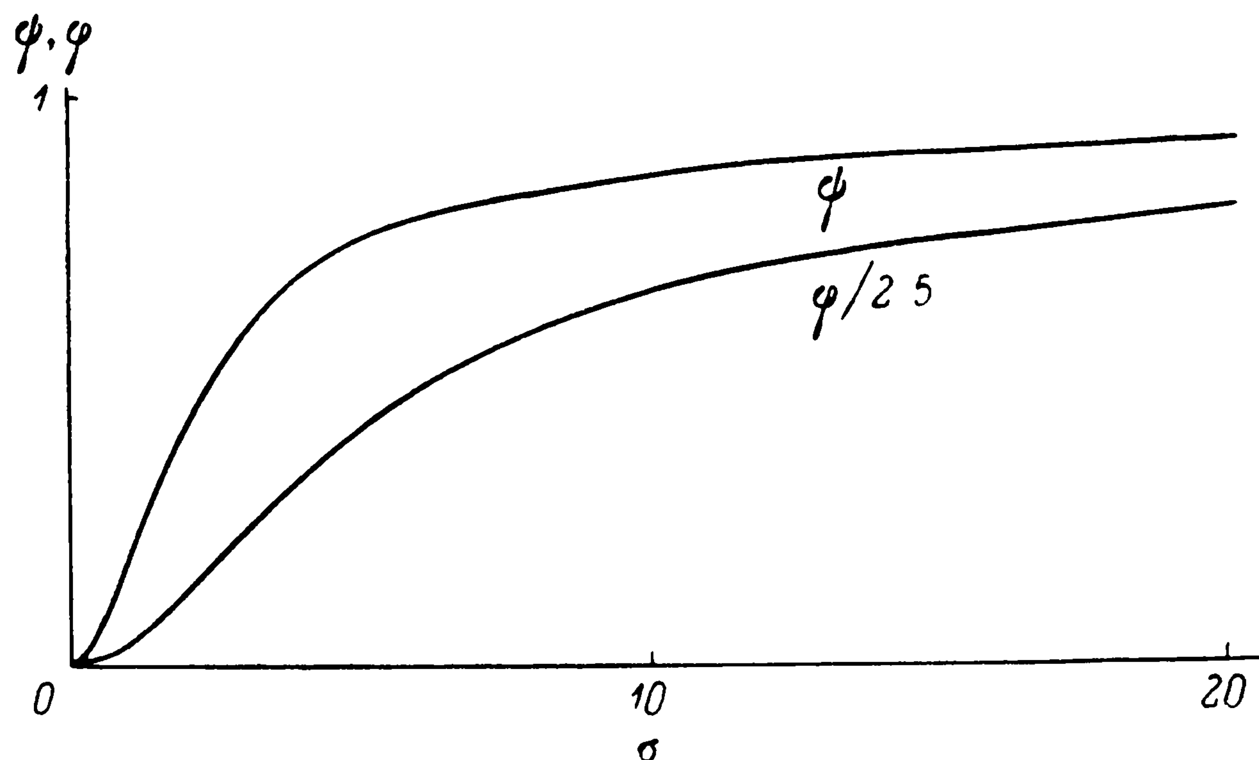


Рис. 1. Объемный фактор φ и радиусный фактор ψ как функции коэффициента экранирования σ.

И в этом случае существует однозначное соответствие между ε и σ, которое дается соотношением

$$\varepsilon = \frac{1}{2} + \frac{1}{4} \frac{\sigma}{\psi} \frac{d\psi}{d\sigma}. \tag{18}$$

В табл. 2 приведены значения коэффициента экранирования σ, «радиусного фактора» ψ и показателя ε для случая линейных полимеров. На рис. 1 построены зависимости φ/2.5 и ψ от коэффициента экранирования σ.

III

Теперь у нас есть два теоретических представления для внутренней вязкости и два для коэффициента трения. Одно из них принадлежит Кирквуду и Райзману, что мы будем отмечать буквами К.—Р., а другое обсуждается в настоящей статье, и его мы будем отмечать буквами Д.—Б.

При расчете в соответствии с представлениями типа К.—Р. вместо полимера рассматривается нитка с маленькими шариками и считается, что связи между шариками не испытывают трения. При этом очень интересное математическое рассмотрение не удается провести вполне строго, а приходится переставлять операции усреднения. В случае Д.—Б. вместо полимера рассматривается проницаемая сфера и ее проницаемость связывается с числом мономеров в полимере. Коль скоро задача математически поставлена, она решается строго.

Возникает вопрос, какое из этих рассмотрений лучше соответствует данным опыта. Если рассматривать одну только внутреннюю вязкость, то как К.—Р., так и Д.—Б. удовлетворены сопоставлением с теми не-

сколькими примерами, для которых имеются достаточно точные данные. Целесообразно поэтому поставить вопрос, насколько большое различие существует между двумя типами теоретического рассмотрения, каждый из которых используется для представления определенной совокупности экспериментальных данных.

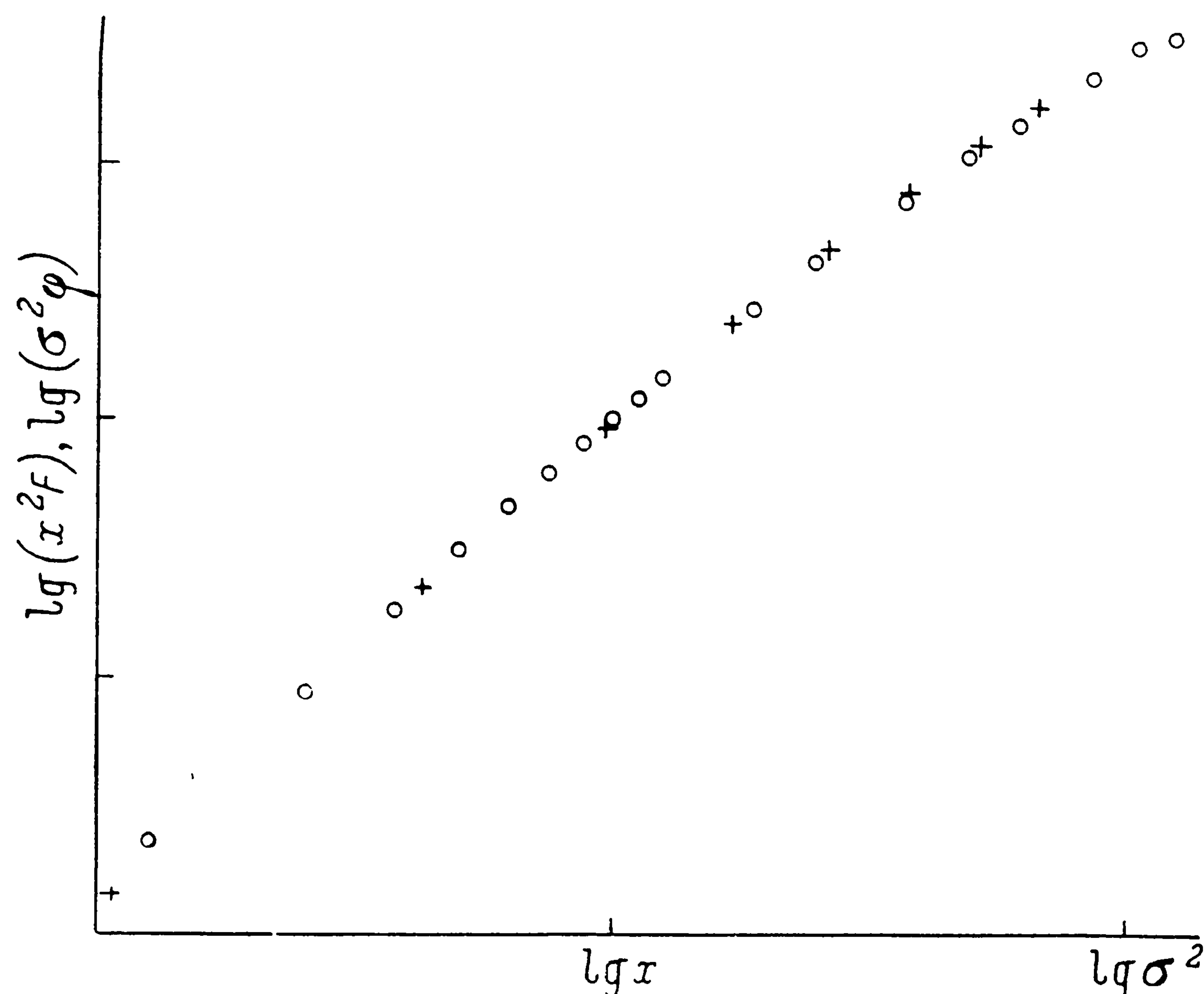


Рис. 2. Сравнение представления внутренней вязкости Кирквуда—Райзмана (*кружки*) **с представлением Дебая—Бюхе** (*крестики*).

В случае К.—Р. внутренняя вязкость представляется формулой типа

$$[\eta] = Ax^2F(x), \quad x = BN^{1/2}, \tag{19}$$

где A и B — подгоночные константы, а N — степень полимеризации. Здесь функция F и переменная x введены в работе К.—Р. В случае Д.—Б. внутренняя вязкость представляется формулой типа

$$[\eta] = A^*\sigma^2\varphi(\sigma), \quad \sigma^2 = B^*N^{1/2} \tag{19'}$$

с двумя подгоночными константами A^* и B^*. Функция φ и переменная σ введены в данной статье.

Сравнение двух типов теории легче всего проделать без привлечения каких-либо экспериментальных данных, построив на листе бумаги график зависимости $\lg(x^2F)$ от $\lg x$, а на другом, прозрачном, листе — график зависимости $\lg(\sigma^2\varphi)$ от $\lg \sigma^2$. Наложив один лист на другой, будем сдвигать прозрачный лист до тех пор, пока обе кривые не совместятся, на наш взгляд, как можно лучше (при этом надо следить, чтобы соответствующие

оси оставались параллельными). Это и было сделано, причем значения F брались из таблицы К.—Р., а значения φ — из таблицы Д.—Б. Результат этого наложения представлен на рис. 2; кружки — это точки К.—Р., а крестики — точки Д.—Б. Деления на осях отвечают изменению величин под знаком логарифма на один порядок. Поскольку горизонтальная ось охватывает 2 порядка, что отвечает изменению степени полимеризации в 10^4 раза, а вертикальная ось — 3 порядка, что соответствует изменению внутренней вязкости в 10^3 раза, то создается впечатление, что можно сделать только один вывод. Представления обоих типов обнаруживают такие чрезвычайно малые взаимные отклонения, что при соответствующей подгонке констант A и B в одном случае и A^* и B^* в другом нельзя отдать предпочтение одному по сравнению с другим. Разумеется, остается возможность, что данные опыта будут отклоняться от выводов теории. Но в таком случае нужно ожидать, что эти отклонения будут в равной мере серьезными в обоих случаях.

Теперь мы подходим к интерпретации констант в терминах фундаментальных молекулярных характеристик. Одной из них является коэффициент трения мономера: ζ в статье К.—Р., f в статье Д.—Б. Все четыре автора согласны, что не существует теории, должным образом связывающей этот коэффициент со структурой мономера, и что попытка представить эту связь формулой Стокса, справедливой для сферы, оказывается воистину весьма неудовлетворительной. Другая величина фигурирует в двух видах. В теории К.—Р. это R — среднеквадратичное расстояние между концами линейной цепи; в теории Д.—Б. это диаметр $2R_s$ эквивалентной сферы. В этом последнем случае сравнение со значением R для линейной цепи можно сделать только для предельного случая малого экранирования. В этом случае оказывается, что $2R_s = 1.054R$. Очевидно, дальнейший прогресс возможен, только если можно определить значение R каким-либо другим независимым методом. В качестве такового теперь имеется интерференционный метод, основанный на различии интенсивности света, рассеянного раствором в разных направлениях [3]. Вместо этого в соответствующих случаях можно также измерять зависимость интенсивности рассеянного света от длины волны. Нет сомнений, что теория этого интерференционного эффекта более надежна, чем, как можно рассчитывать, когда-нибудь станет теория вязкости.

Нам известны три группы опытов по наблюдению асимметрии на полистироле. Если свести совокупность экспериментальных данных, полученных для полимеров разного молекулярного веса, к общему молекулярному весу 10^6, то были найдены следующие значения R в ангстремах: Доти получил для полистирола в толуоле 1080; Эварт получил для полистирола в четыреххлористом углероде 1050; Бюхе получил для полистирола в бензоле 1110. Я считаю, что это очень близкое соответствие в известной мере случайно. В статье К.—Р. из опытов по измерению вязкости было получено $R = 1125$. В настоящей статье мы получили из анализа одной группы опытов значение 914. Создается, таким образом, впечатление, что экспериментальные данные по рассеянию света свидетельствуют в пользу представления К.—Р. Однако опыты Бюхе по измерению вяз-

кости на тех же самых образцах, на которых он измерял рассеяние света, проанализированные по теории Д.—Б., дают $R = 1030$. Взяв среднее по всем значениям без какого бы то ни было предпочтения и отвлекаясь от того, что в интерференционных опытах применялись разные растворители, поскольку все три жидкости — хорошие растворители, мы получаем $R = 1050$. Таким образом, мы должны заключить, что на основании данных опыта мы пока не можем достигнуть ясности в данном вопросе.

Существует общее мнение относительно того факта, что молекула полистирола оказывается более протяженной, чем дает обычная формула, предполагающая свободу вращения. Действительно, эта формула дает $R = 300$, что в 3.5 раза меньше среднего экспериментального значения.

Наконец, еще одно обстоятельство свидетельствует в пользу рассмотрения Д.—Б. Теория К.—Р. ограничивается случаем линейной цепи. Многие полимеры могут ветвиться или иметь перекрестные связи. Если дело обстоит так или же если мы не уверены с самого начала, что полимер линейный, есть смысл пользоваться методом эквивалентной сферы — основой теории Д.—Б.

Литература

1. *Brinkman H. C.*, Proc. Amsterdam Acad., 1947, **50**, N 6; Appl. Sci. Res., 1947, **A1**, 27.
2. *Einstein A.*, Ann. Physik, 1906, **19**, 289; 1911, **34**, 591.
3. *Debye P.*, J. Phys. a. Colloid. Chem., 1947, **51**, 18.

ПРИЛОЖЕНИЕ

КОММЕНТАРИИ

I. РАССЕЯНИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

Работы Дебая представляют собой весьма существенный вклад в теорию рассеяния рентгеновских лучей. Всего ему принадлежит около 30 работ на эту тему.

Вскоре после открытия дифракции рентгеновских лучей Дебай заинтересовался вопросом, как влияет тепловое движение атомов на это явление. Построив теорию явления, он ввел в науку фактор, описывающий ослабление интенсивности отдельного дифракционного пятна, который теперь часто называют фактором Дебая—Уоллера.

В работе, вышедшей в 1915 г., Дебай обсуждает возможность исследования строения атома с помощью рентгеновских лучей.

Совместно с Шеррером он опубликовал в 1916 г. работу, в которой был предложен знаменитый «метод порошков», или «метод Дебая—Шеррера». Этот метод позволяет исследовать кристаллическую структуру путем рассеяния рентгеновских лучей совокупностью случайно ориентированных частиц. В другой своей работе они обсуждают возможность исследовать с помощью рассеяния рентгеновских лучей атомную структуру.

Дебай исследовал также рассеяние рентгеновских лучей молекулярными газами и показал, что угловая зависимость интенсивности рассеяния определяется как расположением атомов в молекуле, так и взаимодействием отдельных молекул.

В работе, выполненной совместно с Бевилогуа и Эрхардом, Дебай изучил рассеяние рентгеновских лучей отдельными молекулами.

Статья 1

Interferenz von Röntgenstrahlen und Wärmebewegung. — Ann. Physik, 1914, **43**, 49—95.

В этой статье строится теория дифракции рентгеновских лучей в кристаллах с учетом теплового движения атомов. Ко времени написания статьи уже было известно, что кристалл представляет собой трехмерную дифракционную решетку для рентгеновских лучей и что их дифракция возможна лишь в некоторых направлениях, определяемых уравнениями Лауэ. В данной работе учитывается то обстоятельство, что кристаллическая решетка не неподвижна. Составляющие ее атомы находятся в непрерывном движении — тепловом и квантовом (последнему соответствует энергия нулевых колебаний, но вопрос о существовании такой энергии во время написания статьи считался спорным). Учесть тепловое движение атомов в предположении, что различные атомы движутся независимо, несложно. Однако, как показали Борн и фон Карман и сам Дебай, независимы на самом деле не движения отдельных атомов, а решеточные колебательные моды, в которых участвует много атомов — если не учитывать затухания, то все атомы решетки. Эту трудность Дебай и преодолевает в этой работе, воспользовавшись, в частности, результатами своей работы по расчету теплоемкости кристалла (статья 2 раздела V). Основные результаты работы приводятся в заключении.

[а] Имеется в виду работа Дебая [1].

[б] Регулярным автор называет кристалл, обладающий кубической симметрией.

[в] Имеется в виду, что в бесконечном кристалле спектр колебаний непрерывен, тогда как в ограниченном кристалле он дискретен: разрешены только те колебания, для которых от границы до границы укладывается целое число (полу)волн.

[г] Поскольку принцип неопределенности, из которого непосредственно вытекает необходимость нулевых колебаний, был еще неизвестен, вопрос о нулевых колебаниях уси-

ленно дебатировался в тогдашних физических кругах. Позиция Дебая весьма характерна: он рассматривает обе возможности и предлагает метод экспериментальной проверки гипотезы о нулевых колебаниях.

[д] Это примечание Дебая весьма любопытно. Дебаю не нравится то, что введенные им когерентные моды распространяются на весь кристалл. Он хотел бы иметь какой-либо меньший физический масштаб и рассматривать только колебания, когерентные «в малом». Однако в гармоническом приближении, в котором он работает, сбой фазы, за который ответствен ангармонизм межатомных сил, приводящий к взаимодействию отдельных колебаний, получить нельзя. Рассуждения Дебая довольно несовершенны с современной точки зрения, но они показывают глубину его физической интуиции. На современном языке система невзаимодействующих колебаний решетки у Дебая — это газ фононов. Взаимодействие фононов (ангармонизм) можно рассматривать как их столкновения. Фаза сбивается столкновениями, сохраняясь на временах и длинах порядка времени и длины свободного пробега фонона. Последние же имеют прямое отношение к проблеме теплопроводности.

[е] Фононная теплопроводность диэлектриков рассматривалась Дебаем в книге: *Debye P.* Vorträge über die kinetische Theorie der Materie und der Elektrizität. Leipzig: Teubner, 1914. В этой книге он высказал мысль, что конечное теплосопротивление диэлектриков должно возникать благодаря взаимному рассеянию колебаний кристаллической решетки, обусловленному ангармонизмом межатомных сил.

Эту идею в дальнейшем использовал Пайерлс при создании современной квантовой теории теплопроводности кристаллических диэлектриков. Теория Пайерлса (*Peierls R.*, Ann. Physik, 1929, 3, 1055) основана на рассмотрении движения квантов колебаний решетки — фононов — в диэлектрике, где создан градиент температуры, их столкновений, обусловленных ангармоническим взаимодействием, и анализе законов сохранения энергии и квазиимпульса фононов при столкновениях.

[ж] Здесь Дебай упоминает о «старом и новом предположениях Планка». То, что сейчас известно под именем гипотезы Планка о квантах излучения, тогда называлось старой гипотезой Планка. В 1911 г. Планк решил считать дискретным (происходящим конечными порциями — квантами) только процесс испускания света, поглощение же могло быть и непрерывным. Нулевая энергия при этом понималась как энергия, которая может накапливаться, но не может излучаться. Планком двигала не только ностальгия по добрым старым временам доквантовой эры, но и желание как-то примирить дискретность частицы (фотоэффект!) и непрерывность волны (интерференция!) у фотона. Понимание волны как волны вероятности пришло гораздо позднее и по существу осталось чуждым физикам поколения Планка. Дуализм волна—частица, понимаемый буквально (в соединении с естественным здравым смыслом), требовал либо частиц материи, либо материальных волн. Планк желал во что бы то ни стало сохранить непрерывность электромагнитного поля в старом смысле. Отсутствие такой непрерывности казалось ему и многим его современникам катастрофой. По этой причине не пользовалась популярностью и у многих вызывала резко отрицательное отношение известная работа Эйнштейна о квантах излучения — фотонах.

[з] После формулы (48) в статье повторяется нумерация формул от (45) до (48). Во избежание недоразумений повторные номера формул в переводе снабжены звездочкой.

[и] В примечании при корректуре Дебай ошибочно повторяет нумерацию формул (63) и (63′). Поскольку в основном тесте статьи под этими номерами фигурируют другие формулы, то соответствующие формулы примечания мы снабдили номерами (63″), (63‴), (64′), (64″) и (64‴).

Статья 2

Zerstreuung von Röntgenstrahlen. — Ann. Physik, 1915, **46**, 809—823.

В этой работе Дебай рассматривает рассеяние рентгеновских лучей на электронах атома. Строение атома тогда было известно в самых общих чертах, к тому же новые принципы строения атома «противоречили общепринятым представлениям». Под этими представлениями Дебай понимает принципы классической электродинамики, запрещающие ускоренное движение электрона без излучения. Дебай, однако, замечает, что можно решить задачу и не зная деталей движения электронов в атоме, причем на основе только «признанных принципов». Более того, можно использовать полученные результаты для

изучения строения атома. Аргументация Дебая, конечно, на наш взгляд, теперь не выглядит вполне совершенной. Мы сегодня ту же самую мысль выразили бы иначе, а именно: сказали бы, что частота электромагнитной волны сто́ль велика по сравнению с обратным периодом обращения электрона, что его движение возмущается волной точно так же, как движение свободного электрона. Основной результат Дебая легко объясняется законами интерференции: для длин волн, бо́льших, чем размер атома, все его электроны рассеивают синфазно — как один большой заряд — и интенсивность рассеянного излучения пропорциональна квадрату числа электронов в атоме. Наоборот, если длина волны рентгеновских лучей меньше среднего расстояния между электронами, то они рассеивают независимо и интенсивность пропорциональна числу электронов. Меняя длину волны излучения, можно, по мысли Дебая, различать не только электроны, принадлежащие различным атомам, например в молекуле, но также и отдельные группы в одном атоме — электронные кольца, как тогда говорили. Эти кольца в известном смысле эквивалентны нашим нынешним электронным оболочкам, т. е. группам электронов с одним и тем же главным квантовым числом.

Следует сказать, что группы электронов — кольца — существовали и в модели атома Дж. Дж. Томсона. Эта модель, теперь представляющая только исторический интерес, в то время была значительно более популярна, чем модель Резерфорда, которая только что появилась и очень медленно начала завоевывать себе сторонников. Теперь обычно считают, что модель Томсона представляла собой нечто вроде облака положительного электричества с точками — электронами — в нем. В действительности было несколько вариантов модели. В 1901 г. Кельвин, имевший огромный авторитет среди физиков, поддержал Томсона, уточнив и усовершенствовав его модель. Сам Томсон более 15 лет занимался усовершенствованием этой модели, в частности распределением электронов по слоям, вращением электронов, природой носителей положительного заряда, устойчивостью атомной структуры и т. п. В 1904 г. Томсон пришел к выводу, что электроны должны находиться в быстром вращательном движении, причем если их достаточно много (больше восьми), то они располагаются несколькими кольцами. Число электронов в кольце уменьшалось с его радиусом. Таким образом, атом Томсона не был так далек от атома Бора, как это принято думать теперь.

Статья 3

Interferenzen an regellos orientierten Teilchen im Röntgenlicht. I. (*P. Scherrer*).— Phys. Ztschr., 1916, **17**, 277—283.

Эта работа Дебая и Шеррера — классический труд, лежащий в основе рентгеноструктурного анализа. Она прекрасно выполнена и изложена и может до сих пор считаться образцовой. Суть решенной Дебаем и Шеррером проблемы заключается в следующем. Кристалл представляет для рентгеновских лучей трехмерную дифракционную решетку. Вследствие интерференции рассеянные лучи могут выходить из кристалла только под строго определенными углами. Поскольку период решетки и ориентация кристаллических осей в исследуемом образце неизвестны (они как раз и должны быть определены из рентгенограммы), неизвестны и направления рассеянных лучей, и найти рассеянный луч не просто. Поэтому для практического применения рентгенографии для анализа строения кристаллов важно было научиться получать рентгенограмму, не зная, как ориентирован кристалл по отношению к падающему излучению. Лауэ и Дебай предложили разные пути решения такой задачи.

Лауэ предложил облучать образцы немонохроматическим излучением. Этот метод носит теперь название метода Лауэ. Рентгенограмма, полученная по этому методу (лауэграмма), представляет собой систему точек на фотопластинке. Такие лауэграммы были получены экспериментально соавторами Лауэ — Фридрихом и Книппингом, на совместную работу которых Дебай и Шеррер ссылаются. Нужно заметить, что в то время еще не было четкого представления о том, что частота тормозного рентгеновского излучения ограничена сверху: энергия кванта излучения не может быть больше кинетической энергии налетающего на мишень электрона. Из-за ограничения на частоту на лауэграммах было меньше точек, чем ожидалось.

Лауэ и его соавторы ошибочно считали, что в порошке хаотичность ориентации кристаллических осей приведет к полному смазыванию интерференционной картины. Идея

Дебая состояла в том, чтобы именно эту хаотичность использовать для облегчения наблюдения явления. Оказывается, что брэгговские условия интерференции дают одну и ту же величину угла между падающим и рассеянным излучением, независимо от ориентации кристаллических осей. Нужно лишь постоянство межатомных расстояний в поликристаллах порошка. Хаотичность же ориентации приводит к тому, что из порошка выходят не отдельные лучи, а целый конус лучей, который гораздо легче фотографировать. В итоге и поиски направления рассеянного луча заметно облегчаются. Так возник знаменитый «метод порошков» Дебая—Шеррера.

Чтобы лучше представить себе научно-исторический фон, на котором делалась эта работа, следует иметь в виду, что само существование правильной пространственно-периодической структуры кристалла еще недавно было лишь гипотезой, которую разделяли далеко не все физики. Некоторые считали, что в кристаллах нет полной пространственной упорядоченности, а наблюдаемая анизотропия свойств вызывается анизотропией молекул, в которые объединяются атомы кристалла.

[a] См. примечание «б» к статье 1 настоящего раздела.

Статья 4

Atombau (*P. Scherrer*). — Phys. Ztschr., 1918, **19**, 474—483.

Цель этой работы — исследование распределения электронной плотности в отдельном рассеивающем центре кристаллической решетки — атоме или ионе. В то время существовали две эмпирические формулы — Брэгга и Баркла, связывающие интенсивность рассеянного излучения с атомным весом исследуемого вещества. У Баркла интенсивность была пропорциональна половине атомного веса, а у Брэгга — квадрату этой величины. Тогда уже знали, что периодическая система есть упорядочение по атомному заряду, который полагался равным половине атомного веса. Ввиду неясности в строении и ядра атома, и его электронной оболочки экспериментаторы предпочитали иметь дело с надежным параметром — атомным весом, вместо атомного номера — числа электронов. Общее число электронов в атоме тогда считали равным атомному весу, так как нейтрон не был известен, и для нейтрализации протонного заряда нужно было «вводить» в ядро определенное число электронов.

В работе Дебая и Шеррера объясняются формулы Брэгга и Баркла, на основе принципа: длинные волны — сложение амплитуд, короткие волны — сложение интенсивностей, причем используется понятие числа рассеивающих электронов (оно принимается равным половине атомного веса). Затем по данным экспериментов делается попытка определить размеры электронного облака в атоме. При оценке размера электронного облака по данным рассеяния рентгеновских лучей авторы работы учитывают также тепловое движение атомов.

Полученные Дебаем и Шеррером оценки гораздо меньше постоянной решетки и соответствуют по порядку величины радиусу внутренних электронных оболочек. Так как в то время принцип Паули был неизвестен, то не было возможности разделить электроны на внутренние и внешние — валентные. Тем самым полученные результаты противоречили идее плотной упаковки Барлоу (1898 г.): считалось, что постоянная решетки равна сумме атомных радиусов, причем эти радиусы определяются всеми электронами атома. Существование в атоме нескольких характерных электронных размеров было неожиданным и воспринималось как наличие в атоме «пустот».

Статья 5

Note on the scattering of *X*-rays. — J. Mathematics a. Physics, **1925**, **4**, 133—147.

В этой статье Дебай продолжает развивать свою основную идею в рентгеноструктурном анализе — использование характерного масштаба, существующего в неупорядоченной системе рассеивателей. Такую систему можно представить как множество дифракционных решеток, каждая из которых поворачивает первичный пучок на определенный угол: к вол-

новому вектору первичного пучка добавляется вектор решетки. Все векторы решетки произвольно ориентированы, так что рассеянные лучи (как всегда по методике Дебая) имеются в широком интервале направлений. С другой стороны, наличие в системе характерных размеров — в данном случае это расстояния между молекулами и расстояния между атомами в молекуле — приводит к появлению максимумов интенсивности рассеяния. Размер молекул у Дебая порядка длины волны излучения; этому размеру соответствует рассеяние на большие углы — волновой вектор первичного пучка изменяется на величину порядка его самого. Напротив, большие межмолекулярные расстояния соответствуют малоугловому рассеянию — изменение волнового вектора мало. При изменении плотности газа межмолекулярные расстояния меняются, при этом меняется положение малоуглового максимума.

Статья 6

Zerstreuung von Röntgenstrahlen an einzelnen Molekeln. (*L. Bewilogua, F. Ehrhardt*). — Phys. Ztschr., 1929, **30**, 84—87.

Эта статья продолжает серию работ Дебая по исследованию строения атомно-молекулярных систем с помощью рентгеновских лучей.

В твердых телах и жидкостях трудно было разделить внутримолекулярные и межмолекулярные эффекты. Поэтому Дебай и его сотрудники решают исследовать рассеяние на одной молекуле. При этом благодаря подходу Дебая при анализе интерференционной картины не требуется знать взаимную ориентацию молекулы и первичного пучка. Здесь Дебай опять использует идею характерного размера, который проявляется независимо от ориентации молекулы.

II. ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ И ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Работы Дебая по теории диэлектриков — твердых, жидких и газообразных — сыграли исключительно большую роль в развитии наших представлений о природе взаимодействия между молекулами, о характере реакции диэлектрика на внешнее переменное электрическое поле, о природе диэлектрических потерь, о зависимости диэлектрической проницаемости полимера от размера его молекул и их типа. В раздел II входит 6 работ Дебая, написанных им в разное время — в период с 1912 по 1952 г. Большинство из этих работ сохранило свою актуальность до настоящего времени.

Статья 1

Einige Resultate einer kinetischen Theorie der Isolatoren. — Phys. Ztschr., 1912, **13**, 97—100.

В этой работе Дебай объясняет зависимость диэлектрической постоянной от температуры. Поляризация диэлектрика означает возникновение дипольного момента во внешнем электрическом поле. Ее можно объяснить смещением относительных положений центров положительного и отрицательного зарядов атомов или молекул диэлектрика под действием внешнего электрического поля. Оно же, как считалось ранее, обусловлено смещением электронов из своих положений равновесия. Таким образом, однако, невозможно объяснить зависимость диэлектрической постоянной от температуры. Дебай предлагает модель с постоянными дипольными моментами, которые ориентируются по внешнему полю. Тепловое движение стремится разрушить эту ориентацию. Отсюда и зависимость диэлектрической проницаемости от температуры.

[a] Возможно, Дебай имеет в виду так называемую «ультрафиолетовую катастрофу», к которой приводит закон равнораспределения классической статистической механики. Если каждая степень свободы при тепловом движении имеет в среднем одинаковую энергию

$kT/2$, то при бесконечно большом числе степеней свободы в конечном объеме (именно так обстоит дело для электромагнитного поля в полости, где длины волн собственных колебаний могут быть сколь угодно малы) плотность энергии оказывается бесконечно большой. Эта «ультрафиолетовая катастрофа» может быть преодолена, если считать, что степени свободы с большой энергией (малой длиной волны) не возбуждены, т. е. не принимают участия в тепловом движении. Для этого следует считать, что средняя энергия теплового излучения определяется не законом равнораспределения, а формулой Планка. Со времени работы Планка к моменту написания этой статьи прошло около семи лет. Однако новые представления оставались еще очень непривычными для многих физиков, а сама невозможность получить формулу Планка, описывающую излучение черного тела, в рамках классической физики воспринималась как «неудача статистической механики».

Статья 2

Zur Theorie der anomalen Dispersion im Gebiete der langwelligen elektrischen Strahlung. — Ber. Dtsch. phys. Ges., 1913, 15, 777—793.

Это знаменитая работа Дебая по теории диэлектрических потерь в жидкостях, в которых имеются полярные молекулы, т. е. молекулы с постоянными дипольными моментами. Физика явления обрисована Дебаем исключительно ясно. Она заключается в том, что под действием возмущающей силы — переменного электрического поля — молекулярные диполи поворачиваются так, что число диполей, ориентированных по полю, стремится превысить число диполей, ориентированных против поля. Вязкое трение поворачивающихся молекулярных диполей о соседние частицы жидкости приводит к отставанию по фазе (по отношению к действующей силе) отклика системы — макроскопической поляризации, т. е. к потерям.

Сам аналитический вывод выражения для потерь, с современной точки зрения, излишне усложнен и содержит ряд второстепенных деталей. Отклик на периодическое внешнее возмущение Дебай не записывает в характерном для современных физиков «дебаевском» виде, т. е. с выделением комплексного множителя $1/(1+i\omega\tau)$. Тем не менее в его теории фигурирует явным образом время релаксации τ как то характерное время, за которое устанавливается равновесное распределение молекулярных дипольных моментов. Вводит он это время не непосредственно, а сначала получает уравнение, описывающее эволюцию во времени числа диполей, повернутых на определенный угол. Такое уравнение теперь называют уравнением Фоккера—Планка. Для его вывода достаточно предположить, что у каждой молекулы этот угол меняется достаточно плавно в результате большого числа независимых небольших скачков. Изменение функции распределения диполей по углам при этом можно представить рядом Тейлора. В нем достаточно удержать два члена с первой и второй производными. Они оказываются одного порядка, так как член с первой производной содержит приращение аргумента в первой степени. Оно, будучи случайной и знакопеременной величиной, в среднем мало́ и сравнимо со своим средним квадратом, который стоит при второй производной. Более того, между этими двумя величинами имеется связь, которую можно найти из того условия, что в равновесии решение уравнения есть равновесная функция Больцмана. При выводе уравнения Дебай следует вышеописанной общей процедуре.

[а] Многократно фигурирующее в оригинале словосочетание «электрический момент одного кубического сантиметра» переводится современным термином «поляризация».

[б] Это условие равномерности движения: действующая сила уравновешивается силами трения, пропорциональными скорости.

[в] Эта формула, если ее переписать через время τ, принимает вид типичной формулы «дебаевской релаксации». У Дебая показатель временно́й экспоненты при мнимой единице положителен: $e^{i\omega t}$. Теперь более распространен отрицательный показатель: $e^{-i\omega t}$. Переход к нему отвечает замене $\omega \to -\omega$ в (11).

Статья 3

Die van der Waalsschen Kohäsionkräfte. — Phys. Ztschr., 1920, **21**, 178—187.

В работе обсуждается физическая природа сил межмолекулярного взаимодействия (ван-дер-ваальсовых сил).

Взаимодействие полярных молекул (обладающих постоянными дипольными моментами) рассматривал до Дебая Кеезом. Соответствующие силы называются теперь ориентационными, или силами Кеезома.

Из опытов по определению уравнений состояния разных газов было известно, что многие газы с полярными молекулами имеют уравнения состояния, не очень отличающиеся от таковых у газов с неполярными молекулами Отсюда и возникла необходимость дать физическое объяснение взаимодействию, в котором участвуют неполярные молекулы. В этой статье и статье 4 настоящего раздела Дебай обсуждает физику межмолекулярных сил. Его рассуждения не всегда достаточно прозрачны, но весьма интересны и поучительны. С их помощью Дебай смог объяснить взаимодействие полярной и неполярной молекул. Его идея состояла в том, что полярная молекула может наводить дипольный момент у неполярной молекулы и притягиваться к ней.

Для объяснения взаимодействия неполярных молекул Дебай привлекает квадрупольные силы. Правильно объяснил происхождение сил взаимодействия между неполярными молекулами Лондон после создания квантовой механики. Соответствующие силы получили название дисперсионных.

В заключение статьи Дебай отмечает, что должна существовать связь между оптическими константами и ван-дер-ваальсовыми постоянными. В настоящее время хорошо известно, что энергия притяжения, соответствующая дисперсионным силам, может быть выражена через интеграл по частотам от произведения частотно-зависящих молекулярных поляризуемостей, т. е. такая связь действительно существует. Это показывает глубину интуиции Дебая и то, как близок он был к открытию дисперсионных сил.

Статья 4

Molekularkräfte und ihre elektrische Deutung. — Phys. Ztschr., 1921, **22**, 302—308.

В этой работе Дебай продолжает исследование ван-дер-ваальсовых сил, используя свою идею об индукционных силах (теперь они называются также силами Дебая). Эти силы действуют между полярной и неполярной молекулами. Дебай указывает, что Кеезом в первых своих работах не учел возможности деформации электронного облака неполярной молекулы и поэтому не получил силы, пропорциональной величине дипольного момента одной молекулы и поляризуемости другой.

Далее Дебай обсуждает важный вопрос о природе сил отталкивания между молекулами. Этот вопрос он трактует с классических позиций. Теперь считается, что силы отталкивания обусловлены квантовыми эффектами. Тем не менее важен сам вывод, сделанный Дебаем на основе классического рассмотрения, о том, что для объяснения сил отталкивания недостаточно учитывать одно только электростатическое взаимодействие зарядов, а необходимо принимать во внимание динамические эффекты.

Статья 5

Electric moments of polar polymers in relation to their structure. (*F. Bueche*).. — J. Chem. Phys., 1951, **19**, 589—594.

[a] Это усреднение и обозначается угловыми скобками.

III. ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Работы Дебая по теории электролитов оставили исключительно яркий след в науке и оказали большое влияние на ее развитие. Здесь имеется в виду как развитие атомистических представлений вообще, так и выяснение той физики, которая определяет свойства сильных электролитов.

До первой работы Дебая и Хюккеля 1923 г. проблема физических свойств сильных электролитов многим казалась очень сложной и запутанной. Правда, некоторые физики и химики и тогда уже четко формулировали точку зрения, согласно которой все так называемые «аномальные» свойства растворов сильных электролитов объясняются дальнодействующим характером кулоновских сил взаимодействия между ионами, на которые диссоциируют в растворе молекулы электролита. Но только Дебаю и Хюккелю удалось облечь эти идеи в стройную математическую форму.

Много непонятного возникало также в ряде ранних работ, посвященных изучению электропроводности растворов электролитов. Трудности в основном были связаны с тем, что имеются два предельных типа электролитов — слабые и сильные, и оба типа исследовались экспериментально. В своей второй работе Дебай и Хюккель показали, что при изучении проводимости сильного электролита необходимо учитывать взаимодействие ионов, проявляющееся, в частности, в экранировании электрического поля иона ионами противоположного знака.

Другие статьи настоящего раздела посвящены главным образом дальнейшему развитию идей, заложенных в первых двух работах.

Статья 1

Zur Theorie der Electrolyte. I. Gefrierpunktserniedrigung und verwandte Erscheinungen. (*E. Hückel*). — Phys. Ztschr., 1923, **24**, 185—206.

В этой работе Дебай и Хюккель ста́вят цель объяснить некоторые термодинамические свойства растворов электролитов, отличающиеся от свойств таких растворов, где растворенное вещество присутствует в виде нейтральных атомов или молекул. Эти особенности авторы связывают со взаимодействием электрических зарядов ионов, возникающих при диссоциации электролита в растворе. В работе впервые появляется экранированный кулоновский потенциал, ныне так хорошо знакомый физикам, и вводится понятие о длине экранирования. Эта длина теперь обычно называется дебаевской длиной, радиусом Дебая или радиусом Дебая—Хюккеля.

[а] Имеется в виду статья 2 раздела III.

[б] В этом разделе дается классический вывод выражения для экранированного кулоновского потенциала, практически без изменений вошедший во все учебники по статистической физике.

[в] Для перехода к линейной зависимости плотности заряда от потенциала теперь обычно вводят условие малости электростатической энергии по сравнению с тепловой. (В некоторых случаях приходится рассматривать и нелинейное экранирование, формулы для которого, естественно, гораздо сложнее).

[г] Речь идет о статье 2 раздела III.

Статья 2

Zur Theorie der Electrolyte. II. Das Grenzgesetz für die electrische Leitfähigkeit. (*E. Hückel*). — Phys Ztschr., 1923, **24**, 305—325.

С повышением концентрации растворенного вещества электропроводность раствора, отнесенная к массе растворенного вещества, уменьшается. Это можно объяснить уменьшением относительного числа диссоциировавших молекул (т. е. положительных и отрицательных ионов — носителей тока) по закону действующих масс. Однако на опыте наблюдается совсем иное поведение проводимости, чем это следует из данного закона. Кольрауш нашел эмпирические формулы, описывающие поведение проводимости.

В данной работе Дебай и Хюккель строят теорию ионной электропроводности в растворах, учитывая, во-первых, эффект экранирования, описанный ими в статье 1 настоящего раздела, и, во-вторых, эффект деформации экранирующего облака при движении иона

под действием электрического поля. В итоге теория Дебая и Хюккеля оказывается в состоянии дать истолкование эмпирического закона Кольрауша.

[а] Скорее всего авторы имеют в виду книгу: *Kohlrausch F.*, *Holborn L.* Das Leitungsmögen der Elektrolyte. Leipzig, 1916.

[б] Коэффициент трения, или фрикционная постоянная, есть величина, обратная подвижности частицы. Приведенное далее соотношение Эйнштейна устанавливает связь между коэффициентом диффузии и подвижностью

[в] Далее в статье X всюду обозначает не пространственную координату, а x-компоненту электрического поля.

[г] В формулах (36) и (36′) мы заменили выражениями $1/b$ и $(1/b)^3$ множители $2/b$ и $(2/b)^3$, ошибочно фигурировавшие в оригинале.

[д] В правой части формулы (37) нами восстановлен множитель η, потерянный в оригинале.

Статья 3

Osmotische Zustandgleichung und Aktivität verdünnter Starker Electrolyte. — Phys. Ztschr., 1924, **25**, 97—107.

Работа содержит вывод результатов, полученных Дебаем и Хюккелем в статье 1 настоящего раздела, методом, который представляется более простым и быстрее ведущим к цели. В работе дается также объяснение поведения активности сильных электролитов, наблюдавшегося на опыте Льюисом.

[а] См. статьи 1 и 2 настоящего раздела.

[б] Имеется в виду статья «К теории электролитов. I» (статья 1 настоящего раздела).

Статья 4

Bemerkungen zu einem Satze über die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit suspendierter Teilchen. (*E. Hückel*). — Phys. Ztschr., 1924, **25**, 49—52.

В работе исследуется влияние экранирующего дебаевского слоя, возникающего вокруг заряженной частицы, взвешенной в жидкости, на движение этой частицы в электрическом поле.

Статья 5

Dispersion von Leitfähigkeit und Dielektrizitätkonstante bei starken Electrolyten. (*H. Falkenhagen*). — Phys. Ztschr., 1928, **29**, 121—132.

[а] Имеется в виду статья 6 настоящего раздела.

Статья 6

Dispersion der Leitfähigkeit und der Dielektrizitätkonstante starker Electrolyte. (*H. Falkenhagen*). — Phys. Ztschr., 1928, **29**, 401—426.

В статьях 5 и 6 Дебай и Фалькенхаген исследуют эффекты дебаевского экранирования в переменном электрическом поле и их влияние на частотную зависимость проводимости и диэлектрической проницаемости сильных электролитов.

Экранирование внесенного заряда подвижными зарядами происходит не мгновенно, а в течение некоторого времени. Поэтому в переменном поле экранирование делается частотно-зависимым, что приводит к ряду важных физических эффектов. Физика происходящих процессов обрисована Дебаем с присущим ему мастерством. Экранирование в пере-

менном поле — явление кинетическое. В качестве уравнения кинетики, его описывающего, в работе используется обобщенное уравнение диффузии, учитывающее, помимо самой диффузии, также и дрейф ионов под действием электрического поля. Кинетические коэффициенты, описывающие эти процессы, авторы выражают с помощью закона Стокса через фрикционные постоянные ионов (см. примечание «а» к статье 2 настоящего раздела). Последние могут быть выражены через вязкость жидкости. В этом отношении данная работа напоминает работу Дебая по диэлектрической релаксации (статья 2 раздела II); характерные выражения для частотной зависимости отклика на периодическое возмущение здесь и там имеют похожий вид.

Статья 7

A method for the determination of the mass of electrolytic ions. — J. Chem. Phys., 1923, **1**, 13—16.

Предлагается метод определения масс ионов в растворе электролита, основанный на измерении переменных разностей потенциалов между разными точками раствора при распространении звуковой волны достаточно высокой частоты.

[a] Имеется в виду первый номер журнала «Journal Chemical Physics», где опубликована статья.

Статья 8

Reaction rates in ionic solutions. — Trans. Electrochem. Soc., 1942, **82**, 265—272.

В работе обсуждается вопрос, как влияют на скорости реакций (таких, например, как коагуляция коллоидных суспензий) электрические заряды, которые могут нести частицы, участвующие в реакции. Метод, предложенный Смолуховским для расчета характерного частотного фактора в выражении для скоростей реакций, обобщается для учета как электростатических эффектов, обусловленных взаимодействием зарядов, так и дебай-хюккелевского взаимодействия этих зарядов.

IV. РАССЕЯНИЕ СВЕТА

Работы Дебая по рассеянию света в известном смысле можно считать продолжением его работ по рассеянию рентгеновских лучей. Цель тех и других — изучение внутренней структуры рассеивающей среды. Но если наблюдение рассеяния столь коротковолнового излучения, как рентгеновские лучи, ведет нас в область длин порядка размеров атома, то рассеяние света позволяет изучать более крупные масштабы. В качестве таковых в работах Дебая по рассеянию света фигурируют длины волн звуковых колебаний, возбужденных в сплошной среде внешним источником звука, характерные длины волн тепловых (термически возбужденных) колебаний, определяемые условиями опыта по рассеянию света, характерные размеры молекул полимера или, наконец, характерные масштабы неоднородности среды при рассеянии света неоднородным твердым телом.

Многие из работ Дебая, в которых изложены основы теории рассеяния света, не потеряли актуальности до сих пор. Кроме того, ввиду превосходного изложения они могут служить отличным введением в предмет.

Статья 1

On the scattering of light by supersonic waves. (*F. W. Sears*). — Proc. Nat. Acad. Sci., 1932, **18**, 409—414.

В статье приводятся данные опытов по рассеянию света звуком в жидкости и дается их теоретическое истолкование. Начало статьи — изложение физики явления, которое теперь обычно называют мандельштам—бриллюэновским рассеянием света (см. комментарий к следующей статье).

Статья 2

Zerstreuung von Licht durch Schallwellen. — Phys. Ztschr., 1932, 33, 849—856.

Дебай строит подробную теорию рассеяния света на звуковой волне. Основная ее идея — звуковая волна создает в среде своеобразную дифракционную решетку. Постоянная этой решетки — длина волны звука — определяет величину углов, на которые отклоняется рассеянный пучок света. Решетка, созданная звуком, движется, что приводит к небольшому доплеровскому сдвигу частоты рассеянного света.

Теории рассеяния должны давать: а) направление и частоту рассеянного света и б) его интенсивность. Ответ на первый вопрос дается брэгговскими условиями применительно к дифракционной решетке, созданной звуком. Их можно получить не только методом, использованным Дебаем в настоящей работе, но также и исходя из законов сохранения энергии и (квази)импульса при взаимодействии фотона с фононами.

Сложнее найти интенсивность рассеянного света, которая зависит не только от длины волны звука, но также и от конкретной структуры рассеивающей среды. Дебай в своем рассмотрении пользуется простейшей моделью взаимодействия среды со звуком.

Дебай отдает себе отчет в том, что такое рассеяние должно наблюдаться не только на возбужденных внешним источником звуковых колебаниях, но также и на акустических флуктуациях, т. е. звуковых колебаниях, возбужденных термически. Это явление получило название мандельштам-бриллюэновского рассеяния света по имени двух физиков, его указавших (Дебай дает ссылку только на работу Л. Бриллюэна; более ранняя работа Л. И. Мандельштама ему, по-видимому, была неизвестна).

Рассеяние тепловыми флуктуациями отличается от рассеяния возбужденной внешним источником звуковой волной («сигналом») тем, что первое происходит во все стороны, а не в каких-то определенных направлениях. Это объясняется тем, что по заданному направлению рассеяния всегда найдется волна (которую можно представить в виде соответствующей дифракционной решетки), осуществляющая это рассеяние. Кроме того, при рассеянии тепловыми флуктуациями рассеянный луч формируется из многих близких лучей, а не из одного луча, как при рассеянии сигналом.

[a] В оригинале статьи дважды встречается формула (19); вторую из этих формул мы в переводе снабдили номером (19″).

Статья 3

Light scattering in solutions. — J. Appl. Phys., 1944, 15, 338—342.

В работе обсуждается рассеяние света в растворах. Рассматриваются два предельных случая: а) размеры растворенных частиц малы по сравнению с длиной волны света; б) размеры растворенных частиц превышают длину световой волны или сравнимы с ней.

[a] Это отношение и обозначается через ρ.

Статья 4

Angular dissymetry of scattering and shape of particles. — Techn. Rep. N 637 to Rubber reserve company, Washington, 1945, April 9.

Рассеяние света частицами, размеры которых малы по сравнению с длиной световой волны, обладает симметрией относительно направления рассеяния под углом 90°. В частности, интенсивность рассеяния вперед оказывается равной интенсивности рассеяния назад. Если же рассеивают свет частицы, размеры которых сравнимы с длиной волны света, то возникает угловая асимметрия рассеяния, причем рассеяние вперед оказывается более выраженным.

Дебай в данной статье высказывает мысль, что такую асимметрию рассеяния можно использовать для нахождения размеров молекул полимеров в растворе. Бóльшая часть статьи посвящена определению характерных размеров и формы неразветвленных молекул полимера типа спутанного клубка, определению рассеяния света при заданной форме молекулы и усреднению интенсивности рассеяния по различным молекулярным конфигурациям.

Расчет производится в предположении, что цепь молекулы полимера состоит из звеньев, расположенных под определенным углом (валентный угол) относительно друг друга. Однако предполагается дополнительно, что звенья не могут вполне свободно поворачиваться при условии сохранения этого угла, а их вращение в той или иной мере затруднено. Обсуждается влияние на характерный размер молекулы, а значит, и на асимметрию рассеяния света, такого затрудненного вращения.

Статья 5

Molecular-weight determination by light scattering. — J. Phys. a. Colloid Chemistry, 1947, 51, 18—32.

Обсуждается метод определения концентрации, молекулярного веса и размера частиц растворенного вещества путем измерения интенсивности рассеяния света (без изменения частоты) в растворе.

Интенсивность рассеяния увеличивается по мере добавления растворенного вещества в раствор. Определяя это увеличение совместно с изменением диэлектрической проницаемости раствора, можно определить молекулярный вес растворенных частиц. Наблюдая асимметрию углового распределения рассеянного света (см. комментарий к предыдущей статье), можно составить суждение о размерах частиц растворенного вещества.

Статья 6

Scattering by an inhomogenous solid. (*A. M. Bueche*). — J. Appl. Phys., 1949, **20**, 518—525.

[a] Статья состоит из двух частей: первая написана А. М. Бюхе, вторая — П. Дебаем. В настоящем собрании публикуется вторая часть статьи, а также аннотация и введение. Первая часть содержит описание экспериментов (проделанных Бюхе в 1948 г.) по наблюдению рассеяния света в неоднородных веществах.

Статья 7

Angular dissymmetry of the critical opalescence in liquid mixtures. — J. Chem. Phys., 959, 31, 680—687.

[a] В оригинале последний множитель в формуле (39) ошибочно пропущен.

Статья 8

Electrical field effect on the critical opalescence. (*K. Kleboth*). — J. Chem. Phys., 1965, **42**, 3155—3162.

V. РАЗНОЕ

Из содержания этого раздела видно, насколько многогранным ученым был Дебай, насколько широк был круг его научных интересов. Сюда входят работы, относящиеся к различным областям физики и математики.

Статья 1

Näherungsformeln für die Zylinderfunktionen für grosse Werte des Arguments und unbeschränkt veränderliche Werte des Index. — Math. Annalen, 1909, **67**, 535—558.

В этой статье Дебай развивает метод приближенного вычисления контурных интегралов специального вида, содержащих большой параметр. Дебай использует этот метод для решения определенной задачи, а именно — чтобы получить асимптотические формулы для цилиндрических функций с большим значением аргумента. Фактически же этот метод, известный ныне как метод перевала (метод скорейшего спуска, метод стационарной фазы), имеет исключительно широкую область применимости в современной математике и физике.

Идея метода — выделение некоторой малой области интегрирования, которая, с одной стороны, дает в интеграле основной вклад, а с другой — характеризуется тем, что в ней подынтегральное выражение можно представить в простом виде, так что интеграл от него легко вычисляется. Подынтегральное выражение при этом должно включать в качестве множителя быстро изменяющуюся функцию, поведение которой и определяет область основного вклада в интеграл. Обычно это экспонента, а сама упомянутая область (окрестность «перевальной точки») определяется из условия стационарности фазы этой комплексной экспоненциальной функции, показатель которой пропорционален большому параметру. Вблизи перевальной точки показатель квадратичен по разности между комплексным аргументом и его значением в точке перевала. Абсолютное значение подынтегральной функции определяется вещественной частью показателя. Поверхность, изображающая эту вещественную часть как функцию комплексного аргумента, имеет седлообразный вид, напоминающий горный перевал. Существенная часть области интегрирования, которая и определяет интеграл при больших значениях параметра, представляет собой наиболее крутой путь через этот перевал. Отсюда и происхождение современных названий — «метод перевала», «метод скорейшего спуска». Что же касается мнимой части показателя, характеризующей фазу подынтегрального выражения, то вдоль перевального контура интегрирования она стационарна (так возникло еще одно название — «метод стационарной фазы»).

Приемы, имеющие определенное сходство с методом перевала, применялись математиками и ранее. Например, асимптотическими оценками интегралов от высоких степеней различных функций занимался в свое время Лаплас. Близкие идеи высказывал также Риман. Однако строгую математическую формулировку задачи во всей общности и ее решение впервые дал Дебай. Его приоритет полностью признается математиками, хотя ссылки на него при изложении метода перевала в учебниках анализа даются не всегда.

[а] Речь идет, если пользоваться современной терминологией, об асимптотических рядах.

[б] «О разложении отношения двух гипергеометрических рядов в бесконечную непрерывную дробь».

Статья 2

Zur Theorie der specifischen Wärmen. — Ann. Physik, 1912, **39**, 789—839.

Это классическая работа, вошедшая в золотой фонд физики, — образец того, как надо решать физические задачи.

Задача о теплоемкости твердого тела возникла еще в XIX в. В 1819 г. Дюлонг и Пти нашли, что теплоемкость вещества с массой, равной его атомному весу, постоянна, не зависит от температуры и равна примерно 6 кал/моль. Классическая статистическая механика легко объясняет закон Дюлонга и Пти: по теореме равнораспределения энергии по степеням свободы, энергия колебаний атомов пропорциональна абсолютной температуре, причем коэффициент пропорциональности соответствует теплоемкости Дюлонга и Пти. Однако все попытки как-то объяснить наблюдаемое на опыте уменьшение теплоемкости в области низких температур в рамках классической физики оказались тщетными. В 1907 г. Эйнштейн заметил, что если применить гипотезу Планка к колебаниям атомов, можно объяснить уменьшение теплоемкости «вымораживанием» колебательных степеней свободы

при понижении температуры. Теория Эйнштейна давала только качественное согласие с опытом. В модели Эйнштейна каждый атом кристалла колебался независимо с одной и той же частотой. Попытки улучшить согласие с опытом введением половинной частоты хотя и давали эффект, но с методической точки зрения были неудовлетворительными.

Модель Дебая — сплошная среда, но число ее степеней свободы принято равным числу степеней свободы кристалла. Каждой степени свободы соответствует упругая волна, распространяющаяся на весь кристалл. В этой модели естественным образом возникает характерная температура, получившая впоследствии название температуры Дебая.

Будучи использованной для построения теории удельной теплоемкости диэлектриков, эта модель привела к чрезвычайно хорошим результатам. При высоких температурах (по сравнению с температурой Дебая) она дает закон Дюлонга и Пти, при низких она предсказывает пропорциональность теплоемкости кубу температуры, что вполне хорошо согласуется с данными опыта для веществ со сравнительно простыми кристаллическими решетками.

Все вещества, которые Дебай рассматривает при сопоставлении своей теории с данными опыта, кроме алмаза, — металлы. Дебай в то время еще не мог знать, что, помимо теплоемкости, обусловленной колебаниями решетки, у металлов еще имеется и электронный вклад в теплоемкость, пропорциональный температуре. Однако Дебая здесь «спасло» то, что этот вклад играет основную роль при температурах несколько ниже тех, при которых он начинал сравнение своей теории с экспериментом.

Что же касается самой модели колебаний кристаллической решетки, то она, как мы теперь знаем, достаточно хорошо описывает так называемые акустические ветви колебаний. Характерная черта этих колебаний — синфазное движение групп атомов в масштабах порядка длины волны. При возрастании длины волны они переходят в обычные звуковые волны — отсюда и их название.

Другие ветви колебаний — оптические — представляют собой колебания подрешеток неэквивалентных атомов кристалла относительно друг друга. Их частота с ростом длины волны стремится к конечному пределу. Колебания с отличной от нуля предельной частотой удовлетворительно описываются моделью Эйнштейна.

Спектр колебаний реального твердого тела имеет, вообще говоря, очень сложный вид и заметно отличается в деталях от модели Дебая. Однако последняя, несмотря на свою грубость, оказалась исключительно полезной и продолжает и ныне использоваться в физике самым интенсивным образом. Дело в том, что это простейшая модель, которая должным образом отражает две основные качественные особенности поведения колебательных спектров твердых тел: 1) она правильно передает ход низкочастотной части спектра колебаний (вклад от акустических ветвей); 2) она правильно учитывает общее число колебательных степеней свободы и тот факт, что большинство колебательных частот оказывается порядка предельной частоты.

[а] Эту величину и называют теперь температурой Дебая.

[б] Имеется в виду величина, которая в теории упругости получила название коэффициента Пуассона.

Статья 3

Einige Bemerkungen zur Magnetisierung bei tiefer Temperatur. — Ann. Physik, 1926, 81, 1154—1160.

Метод магнитного охлаждения предложили в 1926 г. Дебай и независимо (несколькими неделями позже) Джиок в США. Для применения метода используются кристаллы, содержащие атомы с отличными от нуля магнитными моментами (например, атомы редких земель), которые пренебрежимо слабо взаимодействуют друг с другом, так что их магнитные моменты с хорошей точностью могут считаться свободными. Если кристалл, содержащий такие атомы, поместить в магнитное поле, включая его изотермически (т. е. достаточно медленно), то в кристалле создается упорядоченное расположение магнитных моментов при неизменной его температуре.

Если затем магнитное поле резко выключить, то энтропия магнитной системы будет иметь гораздо меньшее значение, чем в равновесии, так как спины в момент выключения поля будут упорядочены. Пусть кристалл адиабатически изолирован, т. е. энтропия си-

стемы «магнитные моменты + колебания решетки» постоянна. Тогда в процессе установления равновесия некоторое количество тепла должно перейти от колебаний решетки к спиновой системе, т. е. температура решетки должна понизиться.

Статья 4

The symmetrical top in wave mechanics. (*C. Manneback*). — Nature, 1927, **119**, 83.

Во втором приближении теории возмущений произведен квантово-механический расчет поправки к энергии молекулы, помещенной во внешнее электрическое поле. Молекула описывается моделью жесткого ротатора, имеющего два совпадающих момента инерции и постоянный дипольный момент, взаимодействующий с электрическим полем. С помощью полученного выражения для энергии вычислена диэлектрическая проницаемость идеального газа таких молекул.

Статья 5

Thermal diffusion of polymer solutions. (*A. M. Bueche*). — In: High polymer physics/Ed. by H. A. Robinson. Brooklyn: Chem. Publ. Co., 1948, 497—527.

Работа посвящена экспериментальному исследованию термодиффузии в растворах полимеров.

Статья начинается с исторического обзора исследований по термодиффузии и молекулярной интерпретации этого явления в терминах броуновского движения частиц. Кратко излагаются основы феноменологической теории термодиффузии. Описывается разделительная колонка, использующая явление термодиффузии, и строится ее теория. Теория применяется к растворам полимеров; оказывается, что именно для полимеров эффект должен быть особенно большим. Дается подробное описание экспериментальной установки. Приводятся результаты опытов по определению времени разделения, по исследованию зависимости отношения концентраций полимера от поперечного размера колонки, по изучению зависимости термодиффузии от молекулярного веса, по фракционированию полимеров методом термодиффузии, по исследованию зависимости термодиффузии от концентрации.

Зависимость термодиффузионного разделения от молекулярного веса полимера позволяет практически использовать это явление. Опыты со смесями низкомолекулярных соединений показывают, что этот метод можно использовать для очистки органических соединений и разделения изомеров.

[a] Чтобы коэффициент D_1 соответствовал обычному определению коэффициента термодиффузии, вместо выражения (1) для плотности потока числа частиц нужно было бы написать следующее соотношение:

$$j = -D\frac{\partial n}{\partial x} - D_1\frac{\theta}{T}n. \qquad (1')$$

В этом случае коэффициенты D и D_1 оказываются одинаковой размерности и их можно сравнивать непосредственно.

В настоящей статье Дебай в большинстве формул исходит из соотношения (1). Однако в некоторых случаях, например при непосредственном сравнении коэффициентов D_0 и D_1, он фактически использует соотношение (1′).

Статья 6

Intrinsic viscosity, diffusion and sedimentation rate of polymers in solutions. (*A. M. Bueche*). — J. Chem. Phys., 1948, **16**, 573—579.

[a] Седиментация — оседание частиц, взвешенных в жидкости, под действием гравитационного поля (или поля центробежной силы), обусловленное различием плотностей жидкости и взвешенных частиц.

[б] См.: *Kirkwood J. G., Riseman J.*, J. Chem. Phys., 1948, **16**, 565.

ПЕТЕР ИОЗЕФ ВИЛЬГЕЛЬМ ДЕБАЙ

БИОГРАФИЯ И ОЧЕРК НАУЧНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ

Петер Дебай родился 24 марта 1884 г. в Маастрихте, в голландской провинции Лимбург. Его отец, Иоанн Вильгельм Дебай, был мастером на заводе металлических изделий в Маастрихте. Мать, Мария Анна Барбара Дебай (урожденная Рюмкерс), в течение многих лет работала кассиром в театре Маастрихта; театр в большой мере играл роль центра культурной жизни города. Кроме Петера Дебая, в семье был еще один ребенок — сестра, четырьмя годами младше его.

С двенадцатилетнего возраста в течение пяти лет Дебай посещал городскую школу в Маастрихте. Учился он хорошо и закончил школу первым учеником. Естественно, возник вопрос о продолжении его образования. В те времена получение высшего образования было делом довольно необычным для выходцев из простых семей, каковым был Дебай. Но его отец решил, что он согласен работать «денно и нощно», чтобы оплатить образование сына.

Молодому Дебаю предстояло сделать выбор между Техническим университетом в Дельфте и Высшей технической школой в Ахене. Вопрос платы за учение и возможность продолжать жить дома заставили его выбрать второй вариант: Ахен находился сравнительно недалеко — в 30 километрах от его дома, на территории Германии. И в течение ряда лет Дебаю приходилось вставать около 5 часов утра, чтобы успеть на утренний поезд в Ахен.

Здесь он учился у таких выдающихся ученых своего времени, как Макс Вин (экспериментальная физика) и Арнольд Зоммерфельд (теоретическая физика). Его дипломная работа касалась теоретического рассмотрения токов Фуко в прямоугольном проводнике; в ней он предложил изящное решение задачи, основанное на теореме Грина. Это исследование стало его первой печатной работой. Другие работы, выполненные в Ахене, были посвящены изучению дифракции света на телах цилиндрической и сферической формы.

Зоммерфельд сразу обратил внимание на способного молодого физика. Как только у Зоммерфельда появилась возможность взять себе ассистента, он не сомневался в своем выборе. В 1906 г. Дебай последовал вместе с Зоммерфельдом в Мюнхен, где проработал в течение пяти лет — до 1911 г.

В Мюнхене в 1908 г. он закончил работу над докторской диссертацией. Она явилась продолжением работ по дифракции света, начатых в Ахене. Диссертация называлась «К теории радуги». В ней рассматривалось

радиационное давление, испытываемое сферическими частицами с различными коэффициентами преломления. В этой работе Дебай продемонстрировал прекрасное владение математическим аппаратом. Конечный результат вычислений выражался через функции Ханкеля, у которых аргумент и индекс могли одновременно стремиться к бесконечности. Асимптотические представления для таких функций в то время отсутствовали, и Дебай их получил. А главное, в этой работе он впервые занялся проблемой, которая продолжала его интересовать на протяжении всей последующей жизни, — взаимодействием излучения с веществом.

Другая работа Дебая, относящаяся к этому же времени, выполненная совместно с Хондросом и опубликованная в 1910 г., касалась вопроса распространения электромагнитных сигналов, который приобрел большое значение в последующие десятилетия в теории радаров и волноводов. В том же году он опубликовал работу «Концепция вероятности в теории излучения». Она содержала один из первых последовательных выводов формулы Планка.

В 1911 г. Дебай переехал в Цюрих, где стал преемником Эйнштейна на кафедре теоретической физики Цюрихского университета. Университет предложил двадцатисемилетнему Дебаю должность ординарного профессора теоретической физики.

За несколько лет до этого Эйнштейн опубликовал свою первую работу по теории теплоемкости твердых тел. Использовав квантовую гипотезу Планка, он дал в этой работе выражение для удельной теплоемкости, которое удовлетворительно описывало данные опыта в сравнительно широком температурном интервале. Однако в своей последующей публикации он обращал внимание на тот факт, что использованная им модель с одной характерной частотой все-таки обнаруживает слишком большие расхождения с экспериментальными данными.

Дальнейший существенный шаг в построении теории удельной теплоемкости твердых тел принадлежал Дебаю. Он сам много лет спустя следующим образом описывал стоявшую перед ним задачу: «Я считал, что формула Планка применима к любым колебательным системам. Я представлял себе твердое тело или решетку из атомов таким образом, что путем введения соответствующих координат эту механическую систему можно описать как совокупность некоторого числа независимых осцилляторов, из которых каждый имеет собственную частоту. Единственный вопрос состоял в том, чтобы найти этот спектр частот. Я начал формулировать математическую задачу для трехмерного кубического расположения атомов. Эта задача оказалась довольно сложной. Вскоре я понял, что для моих непосредственных целей нет необходимости иметь детальные сведения о спектре. Нужно знать только число степеней свободы; на долю каждой из них приходится энергия kT. С другой стороны, при низких температурах, согласно формуле Планка, на долю высоких частот приходится все меньше и меньше энергии. Поэтому я решил найти предельный закон распределения плотности собственных частот».[1]

[1] *Debye P.* The early days of lattice dynamics. — In: Lattice dynamics. London: Pergamon Press, 1964, p. 9.

В своей работе Дебай предложил модель спектра колебаний кристаллической решетки, которая удовлетворяла двум существенным требованиям. Во-первых, она правильно описывала ход плотности состояний в области низких частот, где последняя определяется длинноволновыми акустическими колебаниями, т. е. звуковыми волнами, которые могут распространяться в кристалле. Во-вторых, спектр в этой модели обрывался в области высоких частот. Это обстоятельство позволило правильно учесть полное число колебательных степеней свободы кристаллической решетки. В итоге в науку были введены важнейшие понятия, получившие название дебаевской модели спектра колебаний кристаллической решетки и температуры Дебая. Найденное им выражение для удельной теплоемкости известно ныне как «формула Дебая». Для многих кристаллов эта формула описывает экспериментальный ход теплоемкости в гораздо более широком температурном интервале, чем формула Эйнштейна.

Любопытно отметить, что в том же 1912 г. появились в печати две статьи Борна и фон Кармана, в которых колебания кристаллической решетки рассматривались совершенно иным образом. Сама решетка трактовалась как система материальных точек, связанных друг с другом квазиупругими силами, обладающая пространственной периодичностью. В названных работах детально изучались связанные колебания такой трехмерной структуры. Нужно сказать, что и сам Дебай использовал подобный подход в своей работе, посвященной рассеянию рентгеновских лучей (о ней подробнее будет сказано ниже).

Вот как сам Борн вспоминает пятьдесят лет спустя об истории создания теории колебаний кристаллической решетки и о начале своей совместной работы с фон Карманом: «Однажды мы заговорили о статье Эйнштейна, посвященной удельной теплоемкости твердых тел... Мы сразу обратили внимание на то, что монохроматическую формулу Эйнштейна следует улучшить, приняв во внимание взаимодействие колебаний атомов. Мы начали, естественно, с анализа одномерного случая... Затем мы сформулировали трехмерную задачу и дали ее приближенное решение. После того как мы послали статью в Physikalische Zeitschrift, в Гёттинген приехал из Мюнхена профессор Зоммерфельд, чтобы прочесть лекцию. От него мы узнали, что Дебай решил очень простым методом ту же самую задачу, о чем он сообщил в своей лекции, прочитанной в Швейцарии. Это произошло незадолго до того, как была послана в печать наша статья. Таким образом, приоритет принадлежит Дебаю, опередившему нас на несколько недель».[2]

В 1912 г. Дебай покинул кафедру теоретической физики в Цюрихе и переехал в Утрехт, возвратившись, таким образом, в родную Голландию. Одной из причин, побудивших его к этому, было, вероятно, желание уделить часть времени экспериментальной работе. Однако занял он должность профессора математической физики и теоретической механики.

В 1913 г. вышла одна из самых известных работ Дебая — «Теория аномальной дисперсии в области длинноволнового электромагнитного

[2] *Born M.* Reminiscences of my work on the dynamics of crystal lattices. — In: Lattice dynamics. London: Pergamon Press, 1964, p. 1—7.

излучения». Она была посвящена важному вопросу — теории диэлектрических потерь в полярных жидкостях, т. е. жидкостях с молекулами, обладающими постоянными дипольными моментами. Нужно сказать, что интерес к задачам, в которых фигурируют такие молекулы, возник у Дебая еще в Цюрихе, за год до этого. В той же работе, о которой идет речь сейчас, Дебай основывался на анализе такой физической картины, когда под действием переменного электрического поля постоянные молекулярные диполи поворачиваются, так как благодаря действию электрических сил число диполей, ориентированных по полю, стремится превысить число диполей, ориентированных против поля. Вязкое трение поворачивающихся диполей о соседние частицы жидкости и является, согласно Дебаю, источником потерь.

Работа Дебая имела чрезвычайно большое значение для изучения диэлектрических потерь, так как она содержала постановку этой физической задачи. Кроме того, она установила определенную традицию в этом разделе физики. Так, диэлектрические потери в самых разных физических системах (а не только в жидкостях) часто называют дебаевскими потерями. Экспериментальные данные по потерям в таких системах нередко обрабатывают по так называемой релаксационной формуле Дебая, т. е. по формуле того типа, который он получил для полярных жидкостей.

Впоследствии Дебай пришел к выводу о необходимости дальнейшего развития теории диэлектрических потерь в жидкостях. Это было связано с тем, что претерпели изменение сами представления о физической картине тех процессов, которые протекают в жидкости. Дело в том, что взаимодействие полярной молекулы с соседними частицами жидкости не во всех случаях может быть описано как вязкое трение. Соседние молекулы также могут менять свои ориентации в пространстве, причем эти изменения могут быть достаточно резкими, т. е. иметь скачкообразный характер. В результате испытывает резкие скачки и фаза колебаний осциллятора, представляющего собой молекулярный диполь, колеблющийся в переменном электрическом поле.

Дальнейший существенный шаг в развитии этих теоретических представлений сделал Я. И. Френкель. Он нашел выражение для динамической поляризации полярной жидкости, отвечающее описанной физической картине.

Пребывание Дебая в Утрехте продолжалось всего два года. Однако в научном отношении оно оказалось весьма плодотворным. Кроме теории диэлектрической дисперсии и диэлектрических потерь в жидкостях, полученные им результаты включали также работы по теории колебаний кристаллической решетки и по теории дифракции рентгеновских лучей.

Дифракция рентгеновских лучей была открыта в Мюнхене в 1912 г. Толчком к этому открытию послужил доклад на теоретическом семинаре Зоммерфельда о работе Эвальда об оптических свойствах пространственно-периодической решетки из электронов. Один из участников семинара, М. фон Лауэ, высказал мысль, что если длина волны излучения оказывается порядка расстояния между структурными единицами кристалла, то должны наблюдаться дифракционные явления. Для экспериментальной

проверки этой идеи Лауэ предложил использовать рентгеновские лучи; специально поставленные опыты дали блестящее подтверждение ее правильности. Так возникла новая область физики твердого тела — рентгеноструктурный анализ.

Дебай внимательно следил за этими исследованиями и был прекрасно с ними знаком. Его интерес к проблемам теории излучения, с одной стороны, и к проблемам теории колебаний кристаллической решетки — с другой, подготовили его к тому, чтобы сделать существенный шаг в теории дифракции рентгеновских лучей. Его работа «Интерференция рентгеновских лучей и тепловое движение» явилась одним из существенных этапов в развитии нашего понимания физики кристаллов.

Теоретическое рассмотрение Дебая основывалось на идее, что атомная структура не является жесткой, как это ранее считал Лауэ, а ее периодичность возмущается тепловым движением атомов, составляющих кристаллическую решетку. Учет теплового движения, как показал Дебай, приводит к размытию интерференционных максимумов. Теория, построенная Дебаем, детально описывает характер этого размытия, его температурную и угловую зависимость.

Во время пребывания Дебая в Утрехте произошло большое событие в его личной жизни. Он женился на Матильде Альберер, уроженке Баварии. С ней он прожил всю свою жизнь. У них было двое детей — сын и дочь.

В 1914 г. Дебай получил приглашение в Гёттинген. По-видимому, толчком к этому послужило огромное впечатление, которое произвело выступление Дебая на дискуссии по кинетической теории материи, состоявшейся в Гёттингене с 21 по 26 апреля 1913 г. Его доклад назывался «Уравнение состояния и его обоснование с помощью квантовой гипотезы».

Этот доклад, включенный в изданный том трудов конференции, содержал два важных дополнения: в первом рассматривались ангармонические члены в выражении для энергии колебаний кристаллической решетки и таким путем объяснялось явление теплового расширения; во втором явление теплопроводности трактовалось как результат процессов рассеяния и распада волн колебаний решетки (впоследствии проквантованных в работе И. Е. Тамма и получивших название фононов). Фактически именно на основе идей такого рода Р. Пайерлс 16 лет спустя построил свою знаменитую теорию фононной теплопроводности кристаллических диэлектриков.

В Гёттингене Дебай получил должность профессора теоретической и экспериментальной физики. При этом ему была предоставлена возможность экспериментальной работы в новых, недавно построенных лабораториях. Однако основной притягательной силой Гёттингена была плеяда математиков и физиков, работавших там в это время. Математическую школу возглавлял Феликс Клейн. С ним вместе работали Давид Гильберт, Каратеодори, Ландау, Теплиц, Вейль, Рунге и Курант. В числе физиков должны быть названы Фойхт, Вихерт, Маделунг, Прандтль, Рикке, Борн, фон Карман, Тамман и Симон.

Переезду Дебая в Гёттинген непосредственно предшествовал выход

из печати знаменитой статьи Бора (июль 1913 г.), в которой вводилось квантование энергии электрона в атоме. Далее Бор показал, что этот результат эквивалентен предположению о том, что момент количества движения электрона при его обращении вокруг ядра в стационарном состоянии кратен универсальной величине — постоянной Планка, деленной на 2π ($h/2\pi$).

В том же самом году Дебай предложил более общую форму условия квантования

$$\oint p\,dq = nh,$$

где q — обобщенная координата, p — соответствующий ей обобщенный импульс, а интегрирование производится по периоду движения. Хочется подчеркнуть, что это условие, предложенное Дебаем, было сформулировано им раньше, чем ему стала доступна первая публикация Бора.

Это условие было вновь независимо сформулировано в 1915 г.; его обычно связывают с именем Зоммерфельда, и до создания квантовой механики в 1926 г. оно считалось наиболее общей формой условия квантования.

Продолжая свои исследования в области теории взаимодействия рентгеновских лучей с веществом, Дебай высказал точку зрения, что в веществе, пребывающем в любом агрегатном состоянии, никогда не приходится иметь дело с совершенно беспорядочным расположением атомов или молекул и что для наблюдения дифракции рентгеновских лучей вовсе не требуется полного кристаллического упорядочения. В его работе 1915 г. было доказано, что даже в молекулярных газах, где молекулы совершают хаотическое, беспорядочное движение, расположение атомов все же не является абсолютно беспорядочным. О наличии определенного порядка в их расположении можно судить по дифракционной картине, возникающей при прохождении рентгеновских лучей через газ. К аналогичному выводу о влиянии корреляции в расположении атомов, образующих молекулы газа, на дифракцию рентгеновских лучей независимо пришел и Эренфест в том же самом 1915 г.

С изучением дифракции рентгеновских лучей было связано и начало экспериментальной деятельности Дебая. Сначала Дебай вместе со своим ассистентом, молодым швейцарским физиком Паулем Шеррером, пробовал получить рентгенограмму от листа бумаги; естественно, никакой интересной картины на фотографии не получилось. Затем был исследован тонко измельченный порошок LiF. Успех оказался полным. На фотографии были отчетливо видны кольца, получающиеся пересечением рентгеновских лучей, дифрагировавших от случайно ориентированных кристалликов вдоль образующих конусов, с фотопленкой.

Этот метод Дебая—Шеррера, или метод порошков, в течение многих лет применялся в качестве основного метода рентгеноструктурного анализа. Он сохраняет свое значение и до настоящего времени; его используют для идентификации кристаллических материалов, будь они естественного или искусственного происхождения, в химии, минералогии, биологии и металлургии. В качестве одного из первых приложений этого

метода Шеррер установил природу металлических коллоидных растворов и показал, как можно определить размеры и структуру частиц далеко за пределами разрешающей силы обычного оптического микроскопа. Применение метода позволило определить структуру целого ряда кристаллов.

В Гёттингене Дебай также опубликовал работу по теории эффекта Зеемана в свете квантовой гипотезы. Он получил выражение для дискретных значений угла, который образует орбита электрона с направлением магнитного поля, т. е. нашел (практически одновременно с Зоммерфельдом) правила квантования проекции момента количества движения электрона.

Другая важная работа этого периода относилась к области молекулярной физики и была посвящена попытке объяснить происхождение ван-дер-ваальсовых молекулярных сил сцепления (1920 г.). В этой работе Дебай пришел к выводу, что между неполярными молекулами, т. е. такими молекулами, у которых нет постоянных (жестких) дипольных моментов, существует квадрупольное взаимодействие. Это взаимодействие обусловлено тем, что молекула не является жесткой электрической системой, оно полностью отсутствовало бы, если бы молекула представляла собой систему совершенно неподвижных электрических зарядов. В качестве доказательства того, что заряды в молекуле фактически подвижны, Дебай приводит экспериментальные данные по коэффициентам преломления газов, значения которых заметно отличаются от единицы.

Дебай оставался в Гёттингене до 1920 г. В 1920 г. он принял предложение вновь переехать в Цюрих и занять там должность директора Физического института при федеральной Высшей технической школе. В это же время он стал редактором «Physikalische Zeitschrift» — одного из основных физических журналов того времени. В этом журнале было напечатано большое число выдающихся работ самого Дебая.

В 1923 г. он опубликовал работу, содержащую количественную теорию изменения длины волны рентгеновских лучей при их рассеянии свободным электроном. На опыте этот эффект наблюдался Комптоном, о чем тот и сообщил в короткой заметке, опубликованной в конце 1922 г. Его последующая, более подробная публикация содержала также квантовую теорию этого эффекта, который и получил в науке название эффекта Комптона. Таким образом, теория этого явления была построена Дебаем и самим Комптоном независимо и практически одновременно.

В том же году Дебай опубликовал (в соавторстве со своим ассистентом Э. Хюккелем) две большие статьи по теории электролитов. Интерес к этой области физики был совершенно новым для Дебая. В первой статье рассматривались равновесные свойства растворов сильных электролитов. В начале статьи авторы замечают, что большая группа электролитов — сильные кислоты, основания и их соли, совокупно называемые «сильными» электролитами — обнаруживает определенные отклонения от зависимостей, требуемых классической теорией (под классической имеется в виду теория, применимая к таким растворам, где растворенное вещество не диссоциирует на ионы). Далее они строят теорию, которая отличается от

классической учетом кулоновского взаимодействия ионов, диссоциированных в растворе.

Все последующее рассмотрение основано на учете того важного обстоятельства, что, рассматривая любой ион, мы обнаруживаем в его окружении больше ионов противоположного, чем того же, знака — как непосредственный результат действия электростатических сил между ионами. Далее авторы замечают, что для вычисления соответствующей характерной длины, на которой, если пользоваться современной терминологией, поле данного иона экранируется другими ионами, необходимо принять во внимание тепловое движение ионов.

Соответствующая фундаментальная характерная длина $1/\varkappa$, фигурирующая в качестве основной величины в теории сильных электролитов, получила название радиуса Дебая—Хюккеля. Она и определяет характерный размер ионной атмосферы, т. е. заряженного облака, окружающего данный ион и состоящего преимущественно из ионов другого знака. Потенциальная энергия отдельного положительного иона с зарядом ε по отношению к его окружению равна $-\varepsilon^2/D\varkappa$, где D — диэлектрическая проницаемость растворителя.

Вычислив добавку к термодинамическому потенциалу раствора, обусловленную кулоновскими силами, авторы переходят к расчету конкретных величин, измеряемых на опыте. Это и осмотическое давление, и понижение давления пара, и понижение точки замерзания (и повышение точки кипения) раствора. Все эти величины непосредственно связаны друг с другом. Сопоставление с теорией их экспериментальных значений (в первую очередь понижения точки замерзания) знаменовало немедленный успех теории.

Хотелось бы специально подчеркнуть то большое влияние, которое оказала идея дебаевского экранирования на другие, казалось бы, весьма далекие области физики. Сюда относится и физика плазмы, и физика твердого тела, и даже физика элементарных частиц.

Вторая из этих работ, написанных совместно с Хюккелем, посвящена гораздо более трудной проблеме. В ней изучается подвижность ионов в растворе в зависимости от их концентрации. Нужно сказать, что в статье анализировались не абсолютные значения подвижностей, а их отклонения (пропорциональные корню квадратному из концентрации) от экспериментальных значений для разбавленных растворов.

Далее в работе проделан весьма тонкий и полный анализ возникшей физической ситуации. В работе вводится и вычисляется характерное время, которое требуется для установления ионной атмосферы. Оно определяется как то время релаксации, в течение которого эта атмосфера формируется, если в раствор внезапно добавить электрический заряд.

Благодаря существованию такого конечного времени при движении иона в электрическом поле происходит деформация окружающей его ионной атмосферы. Дело в том, что при движении иона непрерывно нарушается равновесие с его окружением, а восстановление равновесия требует конечного времени релаксации. В итоге возникает отставание ионной атмосферы от движущегося иона. Оно приводит к возникновению допол-

нительной тормозящей силы, действующей на ион, которая тем больше, чем выше концентрация ионов в растворе.

Вторая причина дополнительного торможения иона состоит в наличии в растворе ионов другого знака. Они движутся под действием электрического поля в противоположном направлении и увлекают при этом раствор, находящийся в их непосредственном окружении.

Работа содержит весьма глубокий и обстоятельный анализ существовавших к тому времени экспериментальных данных. Она заложила основы теории подвижности сильных электролитов.

В ряде последующих статей, часть из которых написана совместно с Фалькенхагеном, Дебай продолжал развивать идеи относительно термодинамических и кинетических свойств растворов сильных электролитов. Среди них в первую очередь следует отметить работу, посвященную частотной зависимости (дисперсии) проводимости и диэлектрической проницаемости сильных электролитов. Как и можно было бы ожидать на основании чисто физических соображений, существенная дисперсия имеет место на частотах порядка обратного времени релаксации ионной атмосферы, о котором говорилось выше. Таким образом, экспериментальное исследование дисперсии, которая, как заключают Дебай и Фалькенхаген, имеет место в экспериментально доступном частотном интервале, могло бы дать полезные сведения о временах релаксации в различных растворах. Предсказания теории были впоследствии проверены в лабораториях Дебая и Вина.

По-видимому, один из самых значительных результатов, полученных Дебаем во время пребывания в Цюрихе, содержался в короткой заметке под названием «Несколько замечаний относительно намагниченности при низких температурах». В ней Дебай исследовал явление адиабатического размагничивания и предложил использовать его как средство достижения низких температур.

Еще в 1904 г. Ланжевен указывал, что адиабатическое размагничивание газообразного кислорода должно обязательно привести к охлаждению газа. На опыте такого рода эффект наблюдали Вейс и Пикар на ферромагнитном никеле. Однако прежде никто не рассматривал это явление как средство достижения очень низких температур. Дебай же дал и количественную теорию этого явления.

1926 г. — год создания современной квантовой механики. Дебай не только живо воспринял эти новые идеи — существуют свидетельства, что он сыграл роль в их формировании. Вот что пишет в своих воспоминаниях один из крупнейших физиков, академик П. Л. Капица: «Прочтя работу де Бройля в ,,Comptes rendus'', Дебай предложил Шредингеру рассказать о ней на семинаре. Шредингер на это ответил примерно так: ,,О такой чепухе я не хочу рассказывать''. Но Дебай, как старший руководитель, сказал, что все же ему надо это сделать. Тогда Шредингеру пришлось согласиться, и он решил попытаться представить на семинаре идеи де Бройля в более удобопонимаемом математическом виде. Когда ему удалось это сделать, то он и пришел к тем уравнениям, которыми он прославился на весь мир и которые носят теперь его имя.

Дебай мне рассказал, что когда Шредингер излагал свою работу на семинаре, он сам не понимал, какое крупное открытие он сделал. Дебай тут же на семинаре сказал ему: „Вы сделали замечательную работу“».[3]

В 1927 г. Дебай покинул Цюрих. Он занял должность профессора экспериментальной физики и директора Физического института при Лейпцигском университете. В этот период его интересы почти целиком сосредоточились на вопросах химической физики. Вышел из печати классический труд Дебая — книга «Полярные молекулы». В нем рассматривались молекулярные аспекты диэлектрического поведения, главным образом газов и жидкостей.

В процессе экспериментальной работы Дебай с сотрудниками в Лейпциге сумел впервые получить дифракцию рентгеновских лучей на изолированных молекулах. Этот успех был достигнут в опытах с парами четыреххлористого углерода. По размерам интерференционных колец удалось с высокой точностью определить расстояние между атомами хлора в молекуле. Затем таким же образом была исследована структура целого ряда других важных молекул.

Другой вопрос, которым занимался Дебай во время пребывания в Лейпциге, — это изучение жидкостей с помощью дифракции рентгеновских лучей. Дебай указал, как с помощью обратного преобразования Фурье можно по угловой зависимости интенсивности рассеяния определить вероятность нахождения молекул жидкости на том или ином расстоянии друг от друга. Структуру жидкостей он обсуждал в терминах ближнего порядка.

Его интерес к взаимодействию электромагнитных волн с веществом проявился в это время также и в работах по дифракции света на ультразвуковых волнах. Свою работу 1932 г., выполненную совместно с Сирсом, он начинает со ссылки на известную работу Л. Бриллюэна 1922 г., посвященную теории рассеяния света акустическими тепловыми флуктуациями (к сожалению, более ранняя работа Л. И. Мандельштама 1918 г. на ту же тему осталась, по-видимому, неизвестной Дебаю). Авторам работы пришла мысль, что было бы интересно попробовать рассеять свет звуковыми волнами, искусственно возбужденными в жидкости (о возможности подобной постановки опыта также упоминал Бриллюэн в своей статье). В эксперименте, который они поставили, наблюдались спектры различного порядка, подобные спектрам от дифракционных решеток. Число порядков, которые удавалось наблюдать, зависело от интенсивности колебаний, а расстояние между ними зависело только от частоты звука и возрастало при ее увеличении. Авторы отмечают, что весь эффект получился довольно ярким, и его легко было спроектировать на экран.

В теории эффекта, изложению которой посвящена вторая часть работы, принято во внимание то важное (и необходимое для объяснения данного эксперимента) обстоятельство, что размеры освещенного объема жидкости конечны. Это в свою очередь приводит к тому, что угол брэгговского отражения света от пространственной дифракционной решетки, образованной

---

[3] *Капица П. Л.* Эксперимент, теория, практика. М.: Наука, 1981, с. 366.

звуком, четко не определен и рассеяние происходит в довольно значительном интервале углов. Именно это и наблюдалось на опыте.

Идеи, высказанные в данной работе, оказали значительное влияние на дальнейшее развитие науки. Акустооптика — раздел физики конденсированного состояния, изучающий взаимодействие света со звуковыми волнами — интенсивно развивается и в настоящее время. Число работ на эту тему, и теоретических, и экспериментальных, весьма велико.

В 1935 г. Дебай переехал в Берлин, где он занял пост директора Физического института; по настоянию Дебая институту было присвоено имя Макса Планка. Ранее институт возглавляли А. Эйнштейн и М. фон Лауэ; при этом он оставался только институтом теоретической физики. Теперь же там имелись и лаборатории для экспериментальных исследований. Одновременно Дебай получил должность профессора физики Берлинского университета.

Основные области научных интересов Дебая в это время относились к темам, которые интересовали его и раньше: это диэлектрические свойства и квазикристаллическая структура жидкостей, парамагнитная релаксация, достижение низких температур с помощью адиабатического размагничивания. Он также теоретически исследовал явление термодиффузии как метод разделения изотопов.

В своей работе на посту директора Дебаю приходилось сталкиваться с целым рядом трудностей, связанных с тем, что ему теперь нужно было работать и руководить институтом в условиях фашистского государства. С началом в 1939 г. второй мировой войны Дебай столкнулся с ситуацией, которую считал для себя и для института совершенно неприемлемой. Власти решили поручить институту исследовать возможность строительства уранового реактора. Это исследование планировалось проводить в условиях секретности, в частности, его держали в секрете и от самого Дебая. Вот как сам Дебай описывает последующие события: «Когда я принял приглашение занять должность в Берлине, я все еще оставался голландским гражданином. Согласно законам Голландии, голландский гражданин может занять государственный пост в другой стране, не потеряв при этом своего гражданства, только с разрешения королевы. Я обратился за разрешением, и оно было получено.

В это же самое время германское правительство согласилось в письме, подписанном министром просвещения Рустом, с тем, что, принимая предложенные мне посты, я не становлюсь германским подданным, и меня не будут просить переменить подданство на германское. Предложенные посты, как обычно, являлись пожизненными. Пока наша лаборатория еще строилась, я получил приглашение от Гарвардского университета. Это приглашение я отклонил, поскольку не чувствовал себя вправе уйти до окончания начатой мной работы... Началась война, и однажды, безо всякого предупреждения, д-р Тельшов из Института кайзера Вильгельма сообщил мне, что я более не смогу посещать лабораторию, если не приму германского подданства. Я отказался. Тогда министр просвещения рекомендовал мне оставаться дома и заняться писанием книги. Вместо этого я, несмотря на препятствия, чинимые различными германскими властями,

сумел уехать в США через Италию, чтобы прочесть бейкеровский курс лекций по приглашению Корнеллского университета».[4]

Покинув Берлин в январе 1940 г., Дебай был вынужден оставить свой дом и все свое имущество. Его сын уехал в США еще раньше. Но его жена смогла присоединиться к нему лишь некоторое время спустя.

В 1936 г. Дебай получил Нобелевскую премию «за вклад в изучение молекулярной структуры посредством исследования дипольных моментов и дифракции рентгеновских лучей и электронов в газах». Нобелевская премия была присуждена ему по химии, хотя всю жизнь Дебай был профессором физики. Сам же он, судя по его высказываниям, считал себя и физиком, и химиком; многие его работы послужили установлению связи между этими двумя областями человеческого знания.

В 1940 г. Дебай, как уже говорилось, принял приглашение прочесть курс лекций на химическом факультете Корнеллского университета. Одновременно он стал деканом химического факультета этого университета, с которым отныне и до самой смерти (в 1966 г.) были связаны его жизнь и работа. В 1952 г. он официально ушел в отставку, однако и после этого продолжал активно работать и публиковать научные статьи.

С началом войны США оказались отрезанными от источников такого важного сырья, как каучук. В стране началась интенсивная работа по созданию его заменителей. Дебай принял участие в этой работе. Соответственно физика полимеров стала основным объектом его научных интересов. Для физики полимеров очень важно знать распределение молекул полимера по молекулярным весам (или по крайней мере средний молекулярный вес молекул), а также их форму в растворе. Для изучения этих свойств Дебай развил мощный метод, основанный на измерении рассеяния света раствором полимера. Вопрос, который интересовал Дебая, — это как по увеличению интенсивности рассеяния света раствором (по сравнению с чистым растворителем) можно подсчитать число растворенных частиц, а по наблюдению углового распределения рассеянного света сделать заключение об их форме. При этом угловая асимметрия рассеяния, позволяющая составить суждение о форме частиц, проявляется, когда какой-нибудь размер частицы становится сравнимым с длиной световой волны.

Теоретическому анализу этих вопросов и экспериментальному исследованию различных растворов, содержащих макромолекулы, Дебай посвятил около 20 работ. Это заняло около 20 лет — с 1944 по 1964 г.

Можно, таким образом, сказать, что основной темой исследования Дебая во время работы в Корнеллском университете было изучение рассеяния света разупорядоченными (аморфными) веществами как средство определения размеров и формы рассеивающих центров. Одна из последних его крупных работ, выполненная в 1959 г., была посвящена вопросу, который продолжает оставаться чрезвычайно актуальным вплоть до наших дней, а именно изучению критических явлений. В упомянутой работе эти явления изучались вблизи критической точки смешения рас-

[4] The collected papers of Peter J. W. Debye. New York; London: Interscience Publ., 1954, p. XIII.

твора двух жидкостей. Исследовался теоретически и экспериментально сдвиг критической точки под действием приложенного электрического поля. Средством изучения этого явления служило измерение интенсивности и угловой асимметрии рассеяния света. По ним можно было судить о величине флуктуаций концентрации, возрастающих при приближении к критической точке, и об их характерных пространственных размерах.

После официальной отставки с поста руководителя химического факультета Дебай продолжал читать лекции и давать научные консультации в различных городах США и, как правило, дважды в год совершал поездки в Европу. И только в 1965 г., в возрасте 81 года, он должен был по настоянию врачей отказаться от очередной такой поездки.

Умер Дебай в следующем, 1966 году. До последних своих дней он продолжал работать и интересоваться делами своей лаборатории.

Уже на сравнительно ранней стадии научная деятельность Дебая получила широкое официальное признание в различных странах мира. Он был награжден медалью Румфорда Лондонским королевским обществом (1930 г.), медалью Лоренца — Королевской Голландской академией (1935 г.), Нобелевской премией по химии (1936 г.), медалью Франклина — Франклиновским институтом (1937 г.), медалью Вилларда Гиббса — Американским химическим обществом (1949 г.), медалью Макса Планка — Западно-Германским физическим обществом (1950 г.), медалью Никольса — Американским физическим обществом, Нью-Йорк (1963 г.). Он был почетным доктором Льежского, Брюссельского, Цюрихского, Оксфордского, Софийского, Пражского университетов, Университета Гарварда, Бруклинского политехнического и Кларксоновского технологического институтов и многих других университетов и институтов.

Среди всех почестей была одна, которую, как утверждали люди, хорошо знавшие Дебая, он особенно ценил. Жители его родного города Маастрихта в знак признания его заслуг воздвигли его бюст в городском зале для торжественных собраний.

Его избрали своим членом следующие научные учреждения: Американская академия (Бостон), Франклиновский институт (Филадельфия), Национальная академия наук США (Вашингтон), Нью-Йоркская академия, Королевская Голландская академия (Амстердам), Королевское общество (Лондон), Королевский институт Великобритании (Лондон), Королевская Датская академия (Копенгаген), Академия Брюсселя и Льежа (Бельгия), Королевская Ирландская академия (Дублин), Индийская академия (Бангалор) и ряд других. С 1924 г. Дебай состоял иностранным членом Академии наук СССР.

Само имя Дебая в буквальном смысле слова также вошло в науку. В научной литературе постоянно сталкиваешься с такими понятиями, как дебаевский радиус, дебаевская температура, дебаевские потери, дебаеграммы, фактор Дебая—Уоллера. Именем Дебая названа атомная единица дипольного момента. Все это — дань уважения памяти человека, чьи великие идеи принадлежат золотому фонду науки.

В. Л. Гуревич, И. Е. Дзялошинский

БИБЛИОГРАФИЯ ПЕЧАТНЫХ ТРУДОВ П. ДЕБАЯ

Статьи

1907

Wirbelstrome in Stäben von techteckigem Querschnitt. — Ztschr. math. Phys., **54**, 418.

1908

Eine Bemerkung zu der Arbeit von F. A. Schulze «Einige neue Methoden zur Bestimmung der Schwingungzahlen höchster höchbarer und unhöchbarer Töne...» — Ann. Physik, **25**, 819.

Das elektromagnetische Feld um ein Zylinder und die Theorie des Regenbogens. — Phys. Ztschr., **9**, 775; Verh. Deutsch. Phys. Ges., **10** (20), 741.

1909

Näherungsformeln für die Zylinderfunktionen für grosse Werte des Arguments und unbeschränkt veränderliche Werte des Index. — Math. Annalen, **67**, 535. (*Статья 1 раздела V*).

Der Lichtdruck auf Kugeln von beliebigen Material. — Ann. Physik, **30**, 57.

Das Verhalten von Lichtwellen in der Nähe eines Brennpunktes oder einer Brennlinie.— Ann. Physik, **30**, 755.

1910

Stationäre und quasistationäre Felder. — In: Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften. Leipzig : B. G. Teubner, **5**, Physik, Teil 2, 395.

Zur Theorie der Elektronen in Metallen. — Ann. Physik, **33**, 441.

Semikonvergente Entwickelungen für die Zylinderfunktionen und ihre Ausdehnung ins Komplexe. — Sitzungsber. Bayer. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., N 5, 1.

Elektromagnetische Wellen an dielektrischen Dräten. (*D. Hondros*). — Ann. Physik, **32**, 465.

Die Berechnung der Moleküldimensionen aus Radiometerbeobachtungen. — Phys. Ztschr., **11**, 115.

Der Wahrscheinlichkeitsbegriff in der Theorie der Strahlung. — Ann. Physik, **33**, 1427.

1911

Die Frage nach der atomistischen Struktur der Energie. — Vierteljahrsschr. Naturforsch. Ges. Zürich, **56**, 156.

Über Abweichungen vom Curie—Langevin'schen Gesetz und ihren Zusammenhang mit der Quantenhypothese. — Verh. Schweiz. Naturforsch. Ges. Freib., **94**, 220; C. R. Soc. Suisse Phys., ler août.

1912

Zur Theorie der spezifischen Wärmen. — Ann. Physik, **39**, 789. (*Статья 2 раздела V*).

Einige Resultate einer kinetischen Theorie der Isolatoren. — Phys. Ztschr., **13**, 97. (*Статья 1 раздела II*).

1913

Zur Theorie der anomalen Dispersion im Gebiete der langwelligen elektrischen Strahlung. — Ber. Dtsch. phys. Ges., **15**, 777. (*Статья 2 раздела II*).

Die kinetische Theorie der Matherie in ihrer modernen Entwicklung (Ausgang aus der Utrechter Antrittsreder von Prof. P. Debye). — Arch. Elektrotechn., **2**, 167.

Zustandgleichung und Quantenhypothese. — Nachr. Akad. Wiss. Gött., math.-phys. Kl., **IIa**, 140; Phys. Ztschr., **14**, 317.

Über den Einfluß der Wärmebewegung auf der Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen. — Verh. Dtsch. phys. Ges., **15**, 678.

Über die Intensitätsverteilung in den mit Röntgenstrahlen erzeugten Interferenzbildern. — Verh. Dtsch. phys. Ges., **15**, 738.

Spektrale Zerlegung des Röntgenstrahlen mittels Reflexion und Wärmebewegung. — Verh. Dtsch. phys. Ges., **15**, 857.

Theorie des lichtelektrischen Effektes vom Standpunkt des Wirkungsquantums. (*A. Sommerfeld*). — Ann. Physik, **41**, 873.

1914

Über die Behandlung gekoppelter Systeme nach der Methode der Eigenschwingungen. (*J. Kern*). — Phys. Ztschr., **15**, 490.

Zustandgleichung und Quantenhypothese mit einem Anhang über Wärmeleitung. — In: Vorträge über die kinetische Theorie der Matherie und der Elektrizität. Math. Vorlesungen, **VI**. Leipzig : B. G. Teubner.

Interferenz von Röntgenstrahlen und Wärmebewegung. — Ann. Physik, **43**, 49. (*Статья 1 раздела I*).

1915

Die Konstitution des Wasserstoff Moleküls. — Sitzungsber. Bayer. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., 1.

Zerstreuung von Röntgenstrahlen. — Ann. Physik, **46**, 809. (*Статья 2 раздела I*); Nachr. Akad. Wiss. Gött., math.-phys. Kl., **IIa**, 70.

1916

Interferenzen an regellos orientierten Teilchen im Röntgenlicht. I. (*P. Scherrer*). — Phys. Ztschr., **17**, 277. (*Статья 3 раздела I*); Nachr. Akad. Wiss. Gött., math.-phys. Kl., **IIa**, 1.

Interferenzen an regellos orientierten Teilchen im Röntgenlicht. II. (*P. Scherrer*). — Nachr. Akad. Wiss. Gött., math.-phys. Kl., **IIa**, 16.

Die Feinstruktur wasserstofänlicher Spektren. — Phys. Ztschr., **17**, 512; Nachr. Akad. Wiss. Gött., math.-phys. Kl., **IIa**, 161.

Quantenhypotese und Zeeman-Effekt. — Phys. Ztschr., **17**, 507; Nachr. Akad. Wiss. Gött., math.-phys. Kl., **IIa**, 142.

1917

Konzentrazionselement und Brownsche Bewegung. — Phys. Ztschr., **18**, 144.

Die erste Elektronenring der Atome. — Phys. Ztschr., **18**, 276; Nachr. Akad. Wiss. Gött., math.-phys. Kl., **IIa**, 236.

Über die Konstitution von Graphit und amorfer Kohle. (*P. Scherrer*). — Nachr. Akad. Wiss. Gött., math.-phys. Kl., **IIa**, 180.

Interferenzen an regellos orientierten Teilchen im Röntgenlicht. III. Die Kohlenstoffmodifikationen. (*P. Scherrer*). — Phys. Ztschr., **18**, 291.

Optische Absorptiongrenzen. — Phys. Ztschr., **18**, 428.

Die Atomanordnung von Wolfram. — Phys. Ztschr., **18**, 483.

1918

Atombau. (*P. Scherrer*). — Phys. Ztschr., **19**, 474. (*Статья 4 раздела I*); Nachr. Akad. Wiss. Gött., math.-phys. Kl., **IIa**, 101.

1919

Das molekulare elektrische Feld in Gasen. — Phys. Ztschr., **20**, 160.

1920

Die neuen Forschungen über den Bau der Molekule und Atome. — Verh. Ges. dtsch. Naturforsch. Ärzte, **86**, 239.

Die van der Waalsschen Kohäsionkräfte. — Phys. Ztschr., **21**, 178. (*Статья 3 раздела II*); Nachr. Akad. Wiss. Gött., math.-phys. Kl., **IIa**, 55.

1921

Adsorptie van elekenishe molekulen. — Phys. Eindhoven, **1**, 362.

Molekularkräfte und ihre elektrische Deutung. — Phys. Ztschr., **22**, 302. (*Статья 4 раздела II*).

Molekulaire krachten van elektrischen Oorsprong. — In: Handelingen v. het XVIII^{e} Vdld. Natuur-en Geneeskd. Congr., Utrecht.

1922

Laue-interferenzen und Atombau. — Naturwissenschaften, **10**, 384.

1923

Zerstreuung von Röntgenstrahlen und Quantentheorie. — Phys. Ztschr., **24**, 161.

Zur Theorie der Elektrolyte. I. Gefrierpunktserniedrigung und verwandte Erscheinungen. (*E. Hückel*). — Phys. Ztschr., **24**, 185. (*Статья 1 раздела III*).

Zur Theorie der Elektrolyte. II. Das Grenzgesetz für die elektrische Leitfähigkeit. (*E. Hückel*). — Phys. Ztschr., **24**, 305. (*Статья 2 раздела III*).

Kinetische Theorie der Gesetze des osmotischen Drucks bei starken Elektrolyten. — Phys. Ztschr., **24**, 334; Recueil trav. chim. Pays Bas et Belgique, **42**, 597.

De moderne ontwikkeling van der electrolyt-theorie. — Handelingen van het 18^{e} Vdld. Natuuren Geneeskundig-Congres, Maastricht.

Over ionen en hun activiteit. — Chem. Weekblad, **20**, 562.

1924

Bemerkungen zu einem Satze über die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit suspendierter Teilchen. (*E. Hückel*). — Phys. Ztschr., **25**, 49. (*Статья 4 раздела III*).

Osmotische Zustandgleichung und Aktivität verdünnter starker Electrolyte. — Phys. Ztschr., **25**, 97. (*Статья 3 раздела III*).

1925

Molekulare Kräfte und ihre Deutung. — Verh. Schweiz. Naturforsch. Ges. Freib., **106**, 128.

Note on the scattering of *X*-rays. — J. Mathematics a. Physics, 4, 153. (*Статья 5 раздела I*).

Theorie der electrischen und magnetischen Molekulareigenschaften. — In: Handbuch der Radiologie. Die Theorien der Radiologie/Herausgegeben von E. Marx. Leipzig : Akademische Verlaggesellshaft, **VI**, 597.

Interionic attraction theory of ionised solutes. IV. The influence of variation of dielectric constant on the limiting law for small concentrations. (*L. Pauling*). — J. Amer. Chem. Soc., **47**, 2129.

Das electrische Feld der Ionen und die Neutralsalzwirkung. (*J. McAulay*). — Phys. Ztschr., **26**, 22.

Een proef over de instelling van paramagnetische molekulen. (*A. Huber*). — Phys. Eindhoven, **5**, 377.

1926

Die Grundgesetze der elektrischen und magnetischen Erregung vom molekulare Kräfte und ihre Deutung. — Umschau, **30**, 905; Verh. Schweiz. Naturforsch. Ges. Freib., **106**, 128.
Einige Bemerkungen zur Magnetisierung bei tiefer Temperatur. — Ann. Physik, **81**, 1154. (*Статья 3 раздела V*).
Bemerkung zu einigen neuen Versuchen über einen magnetoelektrischen Richteffekt. — Ztschr. Physik, **36**, 300.
Anomale Zerstreuung von α-Strahlen. (*W. Hardmeier*). — Phys. Ztschr., **27**, 196.
Dispersion anomale des rayons alpha. (*W. Hardmeier*). — C. R. Soc. Suisse Phys., **8**, 131.

1927

Wellenmechanik und Korrespondenzprinzip. — Phys. Ztschr., **28**, 170.
The symmetrical top in wave mechanics. (*C. Manneback*). — Nature, **119**, 83. (*Статья 4 раздела V*).
Report on conductivity of strong electrolytes in dilute solutions. — Trans. Faraday Soc., **23**, 234.
Das elektrische Ionenfeld und das Aussalzen. — Ztschr. phys. Chem., **130**, 56.
Über die Zerstreuung von Röntgenstrahlen an amorphen Körpern. — Phys. Ztschr., **28**, 135.
Dielectric constants of electrolyte solutions. — Trans. Amer. Electrochem. Soc., **51**, 449.

1928

Die elektrischen Momente der Molekeln und die zwischenmolekularen Kräfte. — Ztschr. Elektrochem., **34**, 450.
Die zeitlichen Vorgänge in Elektrolytlösungen. — In: Probleme der modernen Physik. Leipzig : S. Hirzel, S. 52.
Über elektrische Momente. — Atti del Congresso internazionale dei fizici (1927), Bologna : N. Zanichelli.
Dispersion von Leitfähigkeit und Dielektrizitätskonstante bei starken Elektrolyten. (*H. Falkenhagen*). — Phys. Ztschr., **29**, 121. (*Статья 5 раздела III*); Ztschr. Elektrochem., **34**, 562.
Dispersion der Leitfähigkeit und der Dielektrizitätskonstante starker Elektrolyte. (*H. Falkenhagen*). — Phys. Ztschr., **29**, 401. (*Статья 6 раздела III*).

1929

Zerstreuung von Röntgenstrahlen an einzelnen Molekeln. (*L. Bewilogua, F. Ehrhardt*).— Phys. Ztschr., **30**, 84. (*Статья 6 раздела I*).
Interferometrische Messungen am Molekül. — Phys. Ztschr., **30**, 524; Ber. Züricher Vorträge, Juli 1—4.
Interferometrische Messungen am Molekül. — Ber. Verh. Sächs. Akad. Leipz., math.-naturwiss. Kl., **81**, 29.

1930

Röntgeninterferenzen an isomeren Molekülen. — Phys. Ztschr., **31**, 42.
Röntgenzerstreuung an Flüssigkeiten und Gasen. — Phys. Ztschr., **31**, 348.
Röntgeninterferenzen und Atomgrösse. — Phys. Ztschr., **31**, 419.
Bestimmung der inneren Struktur von Flussigkeiten mit Röntgenstrahlen. (*H. Menke*).— Phys. Ztschr., **31**, 797.
Interferometrische Bestimmung der Struktur von Einzelnmolekülen. — Ztschr. Elektrochem., **36**, 612.
Interference measurements with single molecules. — Proc. Phys. Soc. Lond., **42**, 340.

1931

A note on comparison of electrolytic resistance at low and radio frequencies. — Indian J. Phys., **6**, 261.

Untersuchung der molekularen Ordnung in Flüssigkeiten mit Röntgenstrahlung. (*H. Menke*). — Ergeb. tech. Röntgen., **2**, 1.

1932

The dispersion of conductivity in different solvents. — In: Chemistry at the centenary. Cambridge : British Association for the advancement of science, Heffer a. sons, p. 32.

Interferometric measurements of atomic distances in molecules. — Ibid., p. 204.

Anomalous dispersion in solids. — Ibid., p. 207.

De polaritare molecularum. — Pontificiae Academia della scienze, Nuovi lyncei, Nuncius radiophonicus, N 14, 3.

On the scattering of light by supersonic waves. (*F. W. Sears*). — Proc. Nat. Acad. Sci., **18**, 409. (*Статья 1 раздела IV*).

Schalwellen als optische Gitter. — Ber. Verh. Sächs. Akad. Leipz., math.-naturwiss. Kl., **84**, 125.

Zerstreuung von Licht durch Schalwellen. — Phys. Ztschr., **33**, 849. (*Статья 2 раздела IV*).

1933

Die elektrische Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen in starken Feldern und bei hohen Frequenzen. — Ztschr. Elektrochem., **39**, 478.

Demonstration des Hochfrequenzeffektes bei Elektrolyten. (*H. Sack*). — Ztschr. Elektrochem., **39**, 512.

15th Faraday lecture. Relations between stereochemistry and physics. — J. Chem. Soc., London, 1136.

A method for determination of the mass of elektrolytic ions. — J. Chem. Phys., **1**, 13. (*Статья 7 раздела III*).

Streuung von Röntgen- und Kathodenstrahlen. — Ergeb. tech. Röntgen., **3**, 11.

1934

Röntgen und sein Entdeckung. — Abhandl. Berl. dtsch. Museums, **6**, 83.

Die Physik der Atomkerne. — In: Vortrag des Bund der Freunde der Technischen Hochschule. München.

Theorie der elektrischen Moleküleigenschaften. (*H. Sack*). — In: Handbuch der Radiologie. Die Theorien der Radiologie/Herausgegeben von E. Marx. Leipzig : Akademische Verlaggesellschaft, **VI/2**, 69.

Einfluß des molekularen Feldes auf den Verlauf adiabatischer Entmagnetisierungprozesse bei tiefsten Temperaturen. — Ber. Verh. Sächs. Akad. Leipz., math.-naturwiss. Kl., **86**, 105.

Energy absorption in dielectrics with polar molecules. — Trans. Faraday Soc., **30**, 679.

Hochfrequenzverluste und Molekülstruktur. — Phys. Ztschr., **35**, 101.

Die magnetische Methode zur Erzeugung tiefster Temperaturen. — Phys. Ztschr., **35**, 923; Zeitschr. tech. Phys., **15**, 499.

Expériences sur la diffraction de la lumière par des ultrasons. (*H. Sack, F. Coulon*). — C. R. Acad. sci. Paris, **198**, 922.

1935

Kernphysik. — Angew. Chem., **48**, 381.

Les propriétés diélectriques du point de vue moléculaire. — Rev. Univ. mines (Liège), **11**, 176.

Analyse des essaies de sédimentation. — Rev. Univ. mines (Liège), **11**, 266.

La rotation des molécules dans les liquides. — Bull. Sci. Acad. Roy. Belg., **21**, 166.

Relations entre la constitution chimique et les propriétés diélectriques. — Bull. Soc. Chim. Belg., **44**, 167.

Der Rotationzustand von Molekülen in Flüssigkeiten. — Phys. Ztschr., **36**, 100; Bull. Sci. Acad. Roy. Belg., **21**, 166.

Dielektrische Sättigung und Behinderung der freien Rotation in Flüssigkeiten. — Phys. Ztschr., **36**, 193.

1936

Dielectric properties of pure liquids. — Chem. Rev., **19**, 171.

Der Weg zum absoluten Nullpunkt. — Umschau, **40**, 41.

Die tiefsten heute erreichen Temperaturen. — Forschungen u. Fortschritte, **12**, 22.

The lowest temperatures yet established. — Research Progress, **2**, 89.

Bemerkung zu dem Artikel von E. Gehrcke: «Wie die Energieverteilung der schwarzen Strahlung in Wirklighkeit gefunden wurde». — Phys. Ztschr., **37**, 440.

1937

Das Kaiser-Wilhelm-Institut für Physik. — Naturwissenschaften, **25**, 257.

Johann Diderik van der Waals. — Nederlands tijdschrift voor natuurkunde, **4**, 257.

Grundlagen der Strahlungsphysik. (*W. Ramm*). — In: Die Welt der Strahlen/Herausgegeben von H. Woltereck. Leipzig : Verlag Quelle u. Meyer.

Constantes diélectriques, moments électriques. Tables annuelles des constantes, 2. (*H. Sack*). Paris : Hermann et Cie.

Structure in electrolytic solutions. — J. Franklin Inst., **224**, 135.

Hochfrequenzverluste und quasikrystalline Struktur von Flüssigkeiten. (*W. Ramm*). — Ann. Physik, **28**, 28.

Die Untersuchung der freien Elektronen in Metallen mit Hilfe von Röntgenstrahlen — Phys. Ztschr., **38**, 161.

Methoden zur Bestimmung der elektrischen und geometrischen Struktur von Molekülen. Nobelvortrage. — Angew. Chem., **50**, 3.

Nobel Lectures — Chemistry 1922—1941. New York : Elsevier Publ. Co., p. 1966.

1938

Wege der modernen Forschung in der Physik. — Stahl u. Eisen, **58**, 1.

Über die Fourieranalyse von interferometrische Messungen an freien Molekülen. (*M. H. Pirenne*). — Ann. Physik, **33**, 617.

Die Geburt des Wirkungsquantums. — Ztschr. tech. Phys., **19**, 121.

Abkühlung durch adiabatische Entmagnetisierung. — Ann. Physik, **32**, 85

Dispersion und Absorption polarer Substanzen. (*W. Ramm*). — Nuovo Cimento, **15**, 226.

Die paramagnetische Relaxation. — Phys. Ztschr., **39**, 616.

1939

Die quasikristalline Struktur von Flüssigkeiten. — Ztschr. Elektrochem., **45**, 174.

Über den tiefsten heute erreichbaren Temperaturen. — Schriften Dtsch. Akad. Luftforschung, N 3, 8.

Das Sektorverfahren bei Aufnahme von Elektroneninterferenzen. — Phys. Ztschr., **40**, 507.

Untersuchung eines neuen Vorschlags zur Fourier-Analyse von Elektronenaufnahmen.— Phys. Ztschr., **40**, 573.

Zur Theorie des Clusiusschen Trennungsverfahrens. — Ann. Physik, **36**, 284.

1941

The influence of intramolecular atomic motion on electron diffraction diagrams. — J. Chem. Phys., **9**, 55.

1942

Reaction rates in ionic solutions — Trans. Amer. Electrochem. Soc., **82**, 265. (*Статья 8 раздела III*).

1944

Magnetic approach to the absolute zero of temperature. — Amer. Scientist, **32**, 229.
Light scattering in solutions. — J. Appl. Phys., **15**, 338. (*Статья 3 раздела IV*).

1945

Angular dissymmetry of scattering and shape of particles. — Techn. Rep. N 637 to Rubber reserve company, Washington, April 9. (*Статья 4 раздела IV*).

1946

The intrinsic viscosity of polymer solutions. (*R. H. Ewart, C. P. Roe, J. R. McCartney*). — J. Chem. Phys., **14**, 636.
The determination of polymeric molecular weights by light scattering in solvent-precipitant systems. — J. Chem. Phys., **14**, 687.

1947

The structure of polymers in solution. — Record Chem. Progress, **8** (1/2), 1.
Molecular-weight determination by light scattering. — J. Phys. a. Colloid Chemistry, **51**, 18. (*Статья 5 раздела IV*).

1948

The structure of polymers in solutions. Les grosses molécules en solution — In: Homage national à Paul Langevin et Jean Perrin. Paris : College de France, p. 39.
Light scattering in soap solutions. — J. Colloid Sci., **3**, 407.
Thermal diffusion of polymer solutions. (*A. M. Bueche*). — In: High polymer physics/ Ed. by H. A. Robinson, Brooklyn: Chem. Publ. Co., p. 497. (*Статья 5 раздела V*).
Intrinsic viscosity, diffusion and sedimentation rate of polymers in solutions. (*A. M. Bueche*). — J. Chem Phys., **16**, 573. (*Статья 6 раздела V*).

1949

Light scattering in soap solutions. — Ann. New York Acad. Sci., **51**, 575.
Light scattering in soap solutions. — J. Phys. a. Colloid Chemistry, **53**, 1.
The scattering of light by sodium silicate solutions. (*R. V. Nauman*). — J. Chem. Phys, **17**, 664.
Scattering by an inhomogeneous solid. (*A. M. Bueche*). — J. Appl. Phys., **20**, 518. (*Статья 6 раздела IV*).
Light scattering by inhomogeneous solids. (*A. M. Bueche*). — India Rubber World, **119**, 613.
Determination of molecular weights and sizes by absorption. (*W. M. Cashin*). — Phys. Rev., **75**, 1307.

1950

Scattering by inhomogeneous materials. (*A. M. Bueche*). — Colloid Chemistry, 7, 33.
Light scattering by concentrated polymer solutions. (*A. M Bueche*). — J. Chem. Phys., **18**, 1423.
Estructura de altos polimeros estudiada por metodos opticos. — Anales de la Real Sociedad Española de Fisica y Quimica (Madrid), ser. B, **46**, 343.

1951

Light scattering investigations of carefully filtered sodium silicate solutions. (*R. V. Nauman*). — J. Phys. a. Colloid Chemistry, **55**, 1.
Dielectric constant of polystirene solutions. (*F. Bueche*). — J. Phys. a. Colloid Chemistry, **55**, 235.

Micelle shape from dissymmetry measurements. (*E. W. Anacker*). — J. Phys. a. Colloid Chemistry, **55**, 644.

Physical characterization of cellulose xanthane in solution. (*C. W. Tait, R. J. Vetter, J. M. Swanson*). — J. Polymer. Sci., 7, 261.

Effect of small refractive-index differences between solution and solvent on light scattering. (*W. M. Cashin*). — J. Chem. Phys., **19**, 510.

Electric moments of polar polymers in relation to their structure. (*F. Bueche*). — J. Chem. Phys., **19**, 589. (*Статья 5 раздела II*).

Expressions for turbidities. (*F. Bueche, W. M. Cashin*). — J. Chem. Phys., **19**, 803.

A study of crystallite sizes in polymers by a light scattering method. (*F. Bueche*). — Phys. Rev., **81**, 303.

1952

Long-lifetime phosphorescence and the diffusion process. (*J. O. Edwards*). — J. Chem. Phys., **20**, 236.

Distribution of segments in a coiling polymer molecule. (*F. Bueche*). — J. Chem. Phys., **20**, 1557.

The measurement of selfdiffusion in solid polymers. (*F. Bueche, W. M. Cashin*). — J. Chem. Phys., **20**, 1956.

A note on phosphorescence of proteins. (*J. O. Edwards*). — Science, **116**, 143.

1954

Equilibrium and sedimentation of uncharged particles in inhomogeneous electric fields.— In: Ion transport across membranes. New York : Acad. Press Inc., 273.

Experiments on polymer solutions in inhomogeneous electrical fields. (*P. P. Debye, B. H. Eckstein, W. A. Barber, G. J. Arquette*). — J. Chem. Phys., **22**, 152.

Dielectric high frequency method for molecular weight determination. (*P. P. Debye, B. H. Eckstein*). — Phys. Rev., **94**, 1412.

A field-induced-diffraction method for molecular weight determinations. (*W. A. Barber, P. P. Debye, B. H. Eckstein*). — Phys. Rev., **94**, 1412.

1955

The extension of polystirene chains; dependence on molecular weight and solvent. (*N. T. Notley*). — J. Polymer. Sci., **17**, 99.

Structure of gel-catalysts by low angle *X*-ray scattering. — Amer. Chem. Soc. Directory of Petroleum Chemistry, General Papers, N 33, 35.

1957

Scattering by an inhomogeneous solid. II. The correlation function and its application. (*H. R. Anderson jr., H. Brumberger*). — J. Appl. Phys., **28**, 679.

Dimensions of linear polystirene molecules in solution: molecular weight dependence for low molecular weights. (*N. T. Notley*). — J. Polymer. Sci., **24**, 275.

Low-angle scattering of *X*-rays by glasses. (*H. Brumberger*). — J. Phys. Chem., **61**, 1623.

1958

Polymerization of isopropenylstyrene. (*P. Dorefuss, N. T. Notley*). — J. Polymer. Sci., **28**, 611.

Micellar dispersion of α-monoglycerides in benzene and chlorobenzene. (*W. Prins*). — J. Colloid Sci., **13**, 86.

1959

Röntgenstreuung in Körper mit regelloser Struktur. — Ztschr. Physik, **156**, 256.

Flow of liquid hydrocarbons in porous Vicor. (*R. L. Cleland*). — J. Appl. Phys., **30**, 843.

Angular dissymmetry of the crytical opalescence in liquid mixtures. — J. Chem. Phys., **31**, 680. (*Статья 7 раздела IV*).

Effect of adsorbed water on the optical transmission properties of isotropic powders. (*L. K. van Beek*). — J. Chem. Phys., **31**, 1595.

Stability considerations on non-viscous jets exhibiting surface or body tension. (*J. Daen*).— Physics Fluids, **2**, 416.

Strukturbestimmung von Körpern mit regelloser Struktur mit Hilfe von Streustrahlung.— In: Physikertragung Berlin 1959. Baden : Physik Verlag.

1960

Scattering of radiation by non-crystalline media. — In: Noncrystalline solids/ Ed. V. D. Frechette. New York : John Wiley a. Sons, 1.

Paul Scherrer und die Streuung von Röntgenstrahlen. Basel; Stuttgart : Birkhauser Verlag.

Die Winkelverteilung der kritischen Opaleszenz und die Messung molekularer Wechselwirkung. — Makromölek. Chemie, **35A**, 1.

Inhomogeneous field method for the study of large polarizable particles. (*A. Prock, G. McConkey*). — J. Chem. Phys., **32**, 234.

Crytical opalescence of polystyrene solutions. (*H. Coll, D. Woermann*). — J. Chem. Phys., **32**, 939.

Critical opalescence of polystyrene in cyclohexane. (*H. Coll, D. Woermann*). — J. Chem. Phys., **33**, 1746.

Arnold Sommerfeld und die Überlichtgeschwindigkeit. — Phys. Blätter, **16**, 568.

Non-ionic detergents in non-aqueous solvents. (*H. Coll*). — Rep. PB 146513, Washington : U. S. Department of Commerce, Office of Technical Services.

Non-ionic detergents in non-aqueous solvents. (*H. Coll*). — Rep. PB 149895, Washington : U. S. Department of Commerce, Office of Technical Services.

1961

The slow change in turbidity of sodium silicate solutions. (*R. V. Nauman*). — J. Phys. Chem., **65**, 5.

A light scattering study of the aggregation of acidified sodium silicate solutions. (*R. V. Nauman*). — J. Phys. Chem., **65**, 10.

Critical opalescence of polystirene in cyclohexane: transmission measurements. (*B. Chu*).— Rep. AD 264359, Washington : U. S. Department of Commerce, Office of Technical Services.

Critical opalescence of polystirene in cyclohexane: range of molecular forces and radius of gyration. (*B. Chu.*). — Rep. AD 264360, Washington : U. S. Department of Commerce, Office of Technical Services.

Molecular forces. — In: International symposium on electrolytes. Proceedings of a conference (Trieste, 1959)/Ed. by B. Pesce. Oxford : Pergamon Press Inc., p. 1.

Interatomic and intermolecular forces in adhesion and cohesion. Proceedings of a conference (Warren, Michigan, 1961)/Ed. by Philip Weiss. New York; Amsterdam : Elsevier Publ. Co.

Critical opalescence of polystyrene in cyclohexane: transmission measurements. (*D. Woermann, B. Chu*). — J. Chem. Phys., **36**, 851.

Critical opalescence and the range of molecular interaction. — Pontificiae Acad. sci., Scripta varia, **22**, 53.

Critical opalescence of polystirene in cyclohexane: range of molecular forces and radius of gyration. (*B. Chu, D. Woermann*). — J. Chem. Phys., **36**, 1803.

Critical opalescence of binary liquid mixtures: methanol-cyclohexane and aniline-cyclohexane. (*B. Chu, H. Kaufmann*). — J. Chem. Phys., **36**, 3378.

Spectrophotometry and light scattering on supported platinum. (*B. Chu*). — J. Phys. Chem., **66**, 1021.

The association of α-monoglycerides in non-aqueous solvents. (*H. Coll*). — J. Colloid Sci., **17**, 220.

Angular dissymmetry of critical mixtures: aniline-cyclohexane, aniline-1-hexene. (*H. Kaufmann, K. Kleboth, B. Chu*). — Trans. Kansas Acad. Sci., **66**, 260.

Critical opalescence of polystyrene in ethylcyclohexane. (*B. Chu*). — Rep. AD 266258, Washington : U. S. Department of Commerce. Office of Technical Services.

1963

Structure determination by radiation scattering. — Chem. Engineering News, **41**, 92.

Viscosity of crytical mixtures. (*B. Chu, D. Woermann*). — J. Polymer. Sci., ser. A, **1**, 249.

Critical opalescence of polystyrene in ethylcyclohexane. (*D. Woermann, B. Chu*).— J. Polymer. Sci., ser. A, **1**, 255.

Molecular configuration of polystyrene in benzene. (*B. Chu, H. Kaufmann*). — J. Polymer. Sci., ser. A, **1**, 2387.

Light scattering and molecular forces in electromagnetic scattering. — In: Interdisciplinary conference on electromagnetic scattering / Ed. by Milton Kerker. Oxford : Pergamon Press. Inc.

1964

The early days of lattice dynamics. — In: Lattice dynamics. Proceedings of Copenhagen conference (August 1963) / Ed. by R. F. Wallis. London : Pergamon Press. Inc.

Flüssigkeiten, Gase, Makromoleküle: kritische Streuung und die Reichweite der Molekularkräfte. — Ztschr. Kristallogr. u. Kristallgeom., **120**, 113.

Light scattering as a tool. — Official Digest of the Federation Society of Paint Technology, **36**, 518.

Critical opalescence of binary mixtures: perfluorotributyl-amine-isopentane. (*D. Caulfield, J. Bashaw*). — J. Chem. Phys., **41**, 3051.

An electric field effect on the critical opalescence. (*K. Kleboth*). — Rep. AD 604494, Washington : U. S. Department of Commerce, Office of Technical Services.

1965

Hans Falkenhagen zum 70 Geburstag am 13 mai 1965. — Ztschr. phys. Chem., **228**, 289.

Spectral width of the critical opalescence due to concentration fluctuations. — Phys. Rev. Lett., **14**, 783.

Electrical field effect on the critical opalescence. (*K. Kleboth*). — J. Chem. Phys., **42**, 3155. (*Статья 8 раздела IV*).

Static homogeneous electrical field effect on critical opalescence. — Cornell Univ. Rep. N TR-9 NASA N 65-11285.

Surface determination by *X*-ray scattering. — In: Coloquio sobre quimica fisica de procesos en superficies solidas, Consejo superior de investigaciones cientificas, p. 1.

1966

Light-scattering as a tool. — Pure Appl. Chem., **12**, 23.

Critical opalescence of the polystyrene cyclohexane system: small-angle *X*-ray scattering. (*J. Bashaw, B. Chu, D. M. Tancredi*). — J. Chem. Phys., **44**, 4302.

The behavior of non-ionic detergents in non-polar solvents. (*C. C. Gravatt*). — Rep. AD-642604, N 67-16150, Washington : U. S. Department of Commerce, Office of Technical Services.

Electric field effect on the critical opalescence. II. Relaxation times of concentration fluctuations. (*C. C. Gravatt, M. Ieda*). — Rep. AD-642606, N 67-16129, Washington : U. S. Department of Commerce, Office of Technical Services.

Behavior of non-ionic detergents in non-polar solvents. (*C. C. Gravatt*). — Rep. AD-642604, Washington : U. S. Department of Commerce, Office of Technical Services.

1967

Electric field effect on the critical opalescence. II. Relaxation times of concentration fluctuations. (*C. C. Gravatt, M. Ieda*). — J. Chem. Phys., **46**, 2352.

Measurement of relaxation times of concentration fluctuations by the electric field effect on critical opalescence. (*C. C. Gravatt*). — Rep. AD-657208, N 67-38297, Washington : U. S. Department of Commerce, Office of Technical Services.

1968

Direct visual observation of concentration fluctuations in a critical mixture. (*R. T. Jacobsen*). — J. Chem. Phys., **48**, 203.

Книги

Polare Molekeln. Leipzig: S. Hirzel, 1929. (Русский перевод: *Дебай П.* Полярные молекулы. М.; Л. : ГНТИ, 1931).

Polar molecules. New York: Chemical Catalog Co., 1929.

Polare Molekeln. Nachtrage I. Nachtrage zur Tabellen elektrischen Momente. Leipzig: S. Hirzel, 1930.

Polare Molekeln. Nachtrage II. Nachtrage zur Tabellen elektrischen Momente. Leipzig : S. Hirzel, 1931.

Die Struktur der Materie. Leipzig : S. Hirzel, 1933.

The structure of matter: four lectures by P. Debye. Albuquerque : Univ. New Mexico, 1934.

Kernphysik. Leipzig : S. Hirzel, 1935.

The collected papers of Peter J. W. Debye. New York : Interscience Publ. Inc., 1954.

Topics in chemical physics based on the Harvard lectures of Peter J. W. Debye / Presented by Alfred Prock and Gladys McConkey. New York; Amsterdam : Elsevier, 1962.

Molecular forces, based on the Baker lectures of Peter J. W. Debye/Presented by Benjamin Chu. New York : Interscience, 1967.

ЛИТЕРАТУРА О П. ДЕБАЕ

Mannenback C. P. Debye, Prix Nobel de chimie. — Rev. questions scientifiques, Bruxelles, 1937.

Laue M., Ztschr. Electrochem., 1954, **58**, 151.

Fuoss R. M. Peter J. W. Debye: A biography. — In: The collected papers of Peter J. W. Debye. New York; London : Intersci. Publ., 1954, p. XI.

Debye P. The early days of lattice dynamics. — In: Lattice dynamics / Ed. R. F. Wallis. London : Pergamon Press, 1964, p. 9.

Debye Peter J. W. An interview. — Science, 1964, **145**, 554.

Debye P. Herinneringen aan mijn schooltijd in Maastricht. — In: Honderd Jaar Gemeentelijke V. H. M. Q. in Maastricht, 1964.

Falkenhagen H., Forschungen u. Fortschritte, 1964, **38**, 91.

Sack H. S., J. Amer. Chem. Soc., 1964, **86**, 9A.

Rutgers A. J. In memoriam prof. P. J. W. Debye (24 maart 1884—2 november 1966). — In: Koninklijke Vlaamse Academie voor Wetenschappen, Letteren en Schone Kunsten van België Jaarbock, 1966, s. 319.

Verwey E. J. W. P. J. W. Debye (24 maart 1884—2 november 1966). — In: Jaarbock der Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschaffen. Amsterdam : Noord-Hollandsche Uitgevers Maatschappij, 1966—1967, s. 341.

Gerlach Walther. Peter Debye. 24.3.1884—2.11.1966. — Jahrb. Bayer. Akad. Wissensch. München: Verl. Bayer. Akad. Wissensch., 1967, S. 218.

Ewald P. P., Acta Crystallogr., 1967, **92**, 947.

Long F. A., Science, 1967, **155**, 979.

Sack H. S., *Widom B.*, *Bauer S. H.*, Cornell News, 1967, 16.

Darrow K. K., Yearb. Amer. Phil. Soc., 1968, 123.

Davies M. M., J. Chem. Education, 1968, **45**, 467.

Hund F., Jahrb. Akad. Wissensch. Göttingen, 1968, 59.

Mizushima S., Pontificae Acad. Sci., Scripta varia, 1968, **31**, 731.

Sack H. S., J. Amer. Chem. Soc., 1968, **90**, 3000.

Davies Mansel. Peter Joseph Wilhelm Debye. 1884—1966. Elected For. Memb. R. S. 1933. — In: Biographical memoir of fellows of the Royal Society, London, 1970, **16**, 175.

Williams J. W. Peter Joseph Wilhelm Debye. — In: National Academy of sciences. Biographical memoirs, Washington, 1975, **46**, 23.

ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

Абегг Р. 105—107
Абрахам Г. 122
Авогадро 5, 351, 366
Адамс Л. 191
Альберер М 534
Аррениус С. 167, 170, 249, 481

Баркла Ч. 72, 74, 78, 518
Барлоу П. 518
Барнс М. 370
Баррет К. 101
Бауэр Э. 163
Бевилогуа Л. 98, 515
Бедекер К. 105
Бейкер В. 353
Бекман 497
Бер А. 497
Бернулли Я. 37, 442, 443
Бернштейн 107, 239
Бертело М. 353
Бессель Ф. 17, 55, 56, 430, 431
Биллмейер Ф. 376
Блумер Х. 372
Блюментрит М. 270
Больцман Л. 115, 138, 139, 169, 171, 176, 200, 204, 206—208, 240, 243, 265, 266, 289, 323, 346, 366, 401, 437, 439, 440, 473, 476, 480, 520
Бор Н. 59, 71, 86, 535
Борн М. 33, 81, 133, 136, 147, 194, 235, 439, 515, 532, 534
Бриллюэн Л. 328, 329, 331, 336, 337, 339, 340, 387, 525, 539
Брингхам 238
Бринкман Х. 504
Бройль, де Л. 538
Бронштэд Д. 322
Бросто Ж. 347, 348, 369
Брюер А. 481
Брэгг В. 44, 60, 62, 64, 72, 73, 76, 78, 83, 87, 99, 170, 331, 339, 386, 391, 518
Брэмли А. 481
Буш Х. 375
Бьеррум Н. 163, 165, 245, 255, 322
Бюхе А. 152, 376, 377, 481, 503, 504, 510, 526

Вааге П. 164, 165, 249
Вальден П. 224, 235, 283
Ван-дер-Ваальс И. 125, 129, 132, 134, 135, 137, 143—145, 165, 399, 401
Ван-Лаар 240
Вант-Гофф И. 163, 164, 240, 249, 254, 347, 367, 368
Васатьерма 103
Вейланд 229
Вейль Г. 534
Вейс П. 476, 538
Верейде Т. 481
Викофф Р. 103
Вильямс К. 395
Вин М. 270, 315, 530, 538
Виртц К. 481, 493
Вихерт Э. 534
Ву И. 87
Вэнс 348

Гельмгольц Г. 167, 173, 198, 201, 215, 246, 258, 387
Геман С. 347
Герлах В. 437, 455
Герц Г. 49
Герц П. 166, 204
Гиббс В. 246, 250, 542
Гильберт Д. 534
Гласстон С. 326
Граф И. 416
Грин Д. 530
Гроот, де С. 482, 486, 492
Гросс Е. Ф. 329, 336
Грюнейзен Е. 454, 456
Гублер Е. 416
Гуй М. 173, 258
Гульдберг Г. 164, 165, 249
Гхош Д. 163, 170, 172, 174, 194, 204, 225, 229, 238

Дарвин К. 88
Дебай И. В. 530
Дебай М. А. Б. 530
Дебай П. 5, 88, 204, 264, 288, 290, 293, 299, 328, 377, 482, 504, 515—543
Дебай П. П. 375, 414, 494
Деландр 438
Делингер В. 81
Джиок У. 528
Джонс А. 500
Джонс П. 238, 486
Джонси Г. 87
Диккель Г. 481
Друде П. 224, 239, 252
Друкер К. 103
Дюлонг П. 437, 441, 442, 453, 527

Зак Х. 283
Зееман П. 105, 536
Зейц 105—107
Зимм Б. 395
Зоммерфельд А. 43, 416, 530, 532, 533, 535, 536

Иббс Т. 481
Иенсен Х. 481
Истмен 238

Йоос Г. 270

Кабанн П. 367
Кальбаум Ф. 60
Каммерлинг-Оннес Г. 8, 138, 142, 144—146, 474, 476, 477
Капица П. Л. 538, 539
Каратеодори К. 534
Карман Т. 33, 439, 515, 532
Кац И. 103
Кеезом В. 8, 82, 88, 138, 142—144, 147, 521
Кельвин В. 517

Керр Д. 122, 142, 348, 408
Кирквуд Д. 154, 504, 511, 512
Кирхгоф К. 506
Клаузиус Р. 107, 112
Клейн О. 170
Клейн Ф. 534
Клузиус К. 481, 484
Книпинг П. 7, 59, 517
Кольрауш Ф. 201, 203, 227—229, 232, 239, 315, 522, 523
Комптон А. 88, 89, 536
Коршинг Х. 481, 493
Кох 79, 80, 102
Коши О. 422, 423
Краус Ч. 232
Крейдер 238
Крониг Л. 479, 480
Куленкампф Х. 87
Кулидж 238
Кулон Ш. 221
Кун В. 155
Купер 238
Курант Р. 133, 136, 534
Куртман 238
Кюнен И. 129
Кюри П. 106, 109, 128, 141

Ла Мер В. 370
Ландау Э. 534
Ландольт 107, 239
Ланжевен П. 106, 122, 141, 142, 474, 476—478, 480, 538
Лаплас П. 527
Лауэ М. 7, 39, 44, 59, 62, 71, 72, 83—85, 87, 515, 517, 532, 534, 540
Лейдлер К. 326
Лемуан Ж. 122
Ленард Ф. 147
Ленц 477
Линдеман Ф. 436, 444, 446—451, 456, 473
Линхам 251
Лондон Ф. 521
Лоренц Х. 44, 46, 83, 107, 114, 119, 334, 337, 416, 542
Лошмидт И. 5, 6, 131, 182, 192, 227, 236, 251, 287
Льюис Г. 240, 248—253, 523
Людвиг К. 481, 484
Ляв А. 457

Маделунг Е. 133, 136, 534
Мак-Иннес 193
Мак-Картни Д. 369, 372, 376, 495
Мак-Мастер 238
Максвелл Д. 46, 115, 138, 200, 204, 206—208, 265, 266, 272, 299, 331, 334, 337, 365, 370
Мандельштам Л. И. 525, 539
Маннебек К. 479
Мейер 329, 336
Мельхер 238
Ми Г. 370, 372
Милнер 165, 166, 174
Мозли Г. 65
Мосотти 107, 112
Мулликен Р. 481

Нернст В. 197, 315, 436, 444, 446—451, 456, 473, 474, 476
Никольсон И. 416
Нильсен Н. 416, 430, 432
Нуайе А. 238

Озеен 139
Ом Г. 315
Онзагер Л. 265, 294, 486
Оостергюйс Е. 8
Орнштейн Л. 387
Ортвэй Р. 112

Пайерлс Р. 516, 534
Паркер Г. 232
Патзейс П. 347, 348, 369
Паули В. 518
Пашен Ф. 437
Пекерис Л. 377
Перье 106
Пикар Г. 538
Планк М. 16, 39, 44, 110, 167, 168, 180, 436, 440, 516, 520, 527, 531, 535, 540, 542
Пойнтинг Д. 365
Поллитцер В. 446
Прандтль Л. 534
Пти А. 437, 441, 442, 453, 527
Пуанкаре А. 415, 422, 431
Пуассон С. 171, 175, 207, 211, 267, 289, 318, 528

Раби И. 479
Райзман 504, 511, 512
Райкс Г. 307
Раман Ч. 103, 369
Рамм 322, 326
Ратц Ф. 105
Резерфорд Э. 517
Рейдлер Д. 463
Рейхе Ф. 479
Рикке К. 534
Риман Б. 416
Робертс В. 193
Рокар И. 387
Румфорд Б. 542
Рунге К. 543
Рэлей Д. 345, 347, 369, 416, 438

Сазерленд В. 138, 140, 165
Симон Ф. 534
Сирс Ф. 328, 333, 387
Скотт Г. 388
Скэтчард 322
Смолуховский М. 258, 322—324, 524
Согани К. 103
Соре Ш. 481, 484
Стефан И. 439, 473
Стокс Г. 214, 220, 221, 235, 263, 266, 316, 323, 327, 510, 513, 524
Стюарт К. 103

Тамм И. Е. 534
Тамман Г. 70, 534
Тангль К. 105
Тельшов 540
Теплиц О. 534
Томсон Д. 46, 54, 517
Трауенберг 61
Тэйлор Б. 197, 520
Тэйлор В. 158

Уолкер Р. 353
Уоллер 515, 543
Уошборн Е. 193

Фабер И. 70
Фалькенхаген Х. 138, 264, 284
Фарри 486
Филд Д. 347
Филипп 238
Фишлер 238
Флейшман Х. 481
Флори П. 387
Фоккер А. 520
Франклин Б. 542
Френель О. 375
Френкель Я. И. 533
Фридрих В. 7, 47, 57—59, 79, 517
Фуосс Р. 154

Фурье Ж. 116, 385
Фюрт Р. 395

Хаддинг 100
Хазенорль Ф. 105
Ханкель Г. 415, 425, 426, 429, 431, 463, 531
Хардмут Л. 70
Харкинс В. 191, 193
Хартли Х. 307
Хартман 79
Хейс Д. 353
Хеллер В. 350
Хенель-Иммерсдорфер И. 369
Хервег 199
Хильдебранд И. 388, 400, 401
Холл Е. 191
Хольборн Л. 203, 227, 238
Хольтсмарк И. 130
Хондрос 531
Христиансен Д. 322
Хюккель Е. 163, 202, 264, 288, 290, 293, 299, 522, 523, 536

Чапмен С. 258, 481

Цернике Ф. 387

Шварц Х. 416
Шеррер П. 71, 88, 98, 249, 515, 517, 518, 535—537
Шредингер Э. 479, 538, 539
Штарк И. 480
Штаудингер Г. 369, 504
Штегер А. 99
Штерн О. 8

Эберт Л. 164
Эвальд П. 88, 533
Эварт Р. 509, 513
Эйкен А. 146
Эйнштейн А. 84, 113, 206, 328, 336, 345, 346, 348, 392, 404, 405, 436, 439, 444, 446, 447, 451, 456, 473, 474, 483, 503, 506, 510, 516, 523, 527, 528, 531, 532, 540
Эйринг Х. 326
Эккарт К. 87
Эмде Ф. 55, 463
Энског Д. 139, 481
Эрхард Ф. 98, 515
Этвеш Р. 136, 137

Юнг Т. 472

Ян Х. 193
Янке Е. 55, 463

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

От составителя 5

I. РАССЕЯНИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

1. Интерференция рентгеновских лучей и тепловое движение 7
2. Рассеяние рентгеновских лучей 46
3. Интерференция рентгеновских лучей при рассеянии случайно ориентированными частицами. (*Совместно с П. Шеррером*) 58
4. Атомная структура. (*Совместно с П. Шеррером*) 71
5. Замечания относительно рассеяния рентгеновских лучей 87
6. Рассеяние рентгеновских лучей отдельными молекулами. (*Совместно с Л. Бевилогуа и Ф. Эрхардтом*) 98

II. ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ И ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

1. Некоторые результаты по кинетической теории изоляторов 105
2. Теория аномальной дисперсии в области длинноволнового электромагнитного излучения 111
3. Ван-дер-ваальсовы силы сцепления 124
4. Молекулярные силы и их электрическая интерпретация 141
5. Электрические моменты полярных полимеров и их связь со структурой полимера (*Совместно с Ф. Бюхе*) 152

III. ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

1. К теории электролитов. I. Понижение точки замерзания и родственные явления. (*Совместно с Э. Хюккелем*) 163
2. К теории электролитов. II. Предельный закон для электропроводности. (*Совместно с Э. Хюккелем*) 202
3. Осмотическое уравнение состояния и активность разбавленных сильных электролитов 240
4. Замечания относительно теоремы о скорости катафоретической миграции взвешенных частиц. (*Совместно с Э. Хюккелем*) 258
5. Дисперсия проводимости и диэлектрической постоянной сильного электролита. (*Совместно с Х. Фалькенхагеном*) 264
6. Дисперсия проводимости и диэлектрической постоянной сильных электролитов. (*Совместно с Х. Фалькенхагеном*) 284
7. Метод определения массы ионов электролита 316
8. Скорости реакций в ионных растворах 322

IV. РАССЕЯНИЕ СВЕТА

1. О рассеянии света ультразвуковыми волнами. (*Совместно с Ф. У. Сирсом*) . . . 328
2. Рассеяние света звуковыми волнами 333
3. Рассеяние света в растворах 344
4. Угловая асимметрия рассеяния и форма частиц 351
5. Определение молекулярного веса методом рассеяния света 363
6. Рассеяние света неоднородным твердым телом. (*Совместно с А. М. Бюхе*) . . . 376
7. Угловая асимметрия критической опалесценции жидких смесей 384
8. Влияние электрического поля на критическую опалесценцию. (*Совместно с К. Клеботом*) 399

V. РАЗНОЕ

1. Приближенные формулы для цилиндрических функций с большими значениями аргумента и любым значением индекса 415
2. К теории удельной теплоемкости 436
3. Несколько замечаний относительно намагниченности при низких температурах 474
4. Симметричный волчок в волновой механике. (*Совместно с К. Маннебеком*) 479
5. Термодиффузия растворов полимеров. (*Совместно с А. М. Бюхе*) 481
6. Внутренняя вязкость, диффузия и скорость седиментации полимеров в растворе (*Совместно с А. М. Бюхе*) 503

ПРИЛОЖЕНИЕ

Комментарии 515

Петер Иозеф Вильгельм Дебай. Биография и очерк научной деятельности . . . 530

Библиография печатных трудов П. Дебая 543

Литература о П. Дебае 554

Именной указатель 555

Петер Дебай

Избранные труды

Утверждено к печати
Редакционной коллегией серии
«Классики науки»

Редактор издательства *А. Л. Иванова*
Художник *Л. А. Яценко*
Технический редактор *Е. М. Черножукова*
Корректоры *Г. А. Александрова, Н. И. Журавлева* и *Л. Б. Наместникова*

ИБ № 20260

Сдано в набор 04.11.86. Подписано к печати **15.05.87**.
Формат $70 \times 90^1/_{16}$. Бумага книжно-журнальная.
Гарнитура литературная. Печать высокая. Усл.
печ. л. 41. Усл. кр.-отт. 42.20. Уч.-изд. л. 40.35.
Тираж 1700. Тип. зак. № 940. Цена 6 р. 50 к.

Ордена Трудового Красного Знамени
издательство «Наука». Ленинградское отделение.
199034, Ленинград, В-34, Менделеевская лин., 1.

Ордена Трудового Красного Знамени
Первая типография издательства «Наука».
199034, Ленинград, В-34, 9 линия, 12.

Ленинградская типография № 6 ордена Трудового
Красного Знамени Ленинградского объединения
«Техническая книга» им. Евгении Соколовой
Союзполиграфпрома при Государственном
комитете СССР по делам издательств, полиграфии
и книжной торговли.
193144, Ленинград, ул. Моисеенко, 10.


P. Debye

П. ДЕБАЙ

ИЗБРАННЫЕ ТРУДЫ

